

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/068042 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 15/08**,
B01J 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2005/000002

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Januar 2005 (13.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 42/2004 15. Januar 2004 (15.01.2004) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **PRIOR ENGINEERING AG** [CH/CH]; Oth-
marstrasse 8, CH-8008 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MORBIDELLI, Mas-
simo** [IT/CH]; Obsthaldenstrasse 63, CH-8046 Zürich
(CH). **MAZZOTTI, Marco** [IT/CH]; Hinterbergstrasse
28, CH-8044 Zürich (CH). **PRIOR, Adalbert** [AT/AT];
Brühl 7, A-6841 Mäder (AT). **PRIOR, Joachim** [AT/AT];
Im Hag 4/19, A-6840 Götzis (AT). **LANG, Frank**
[DE/CH]; Obere Gasse 39, 7000 Chur (CH).

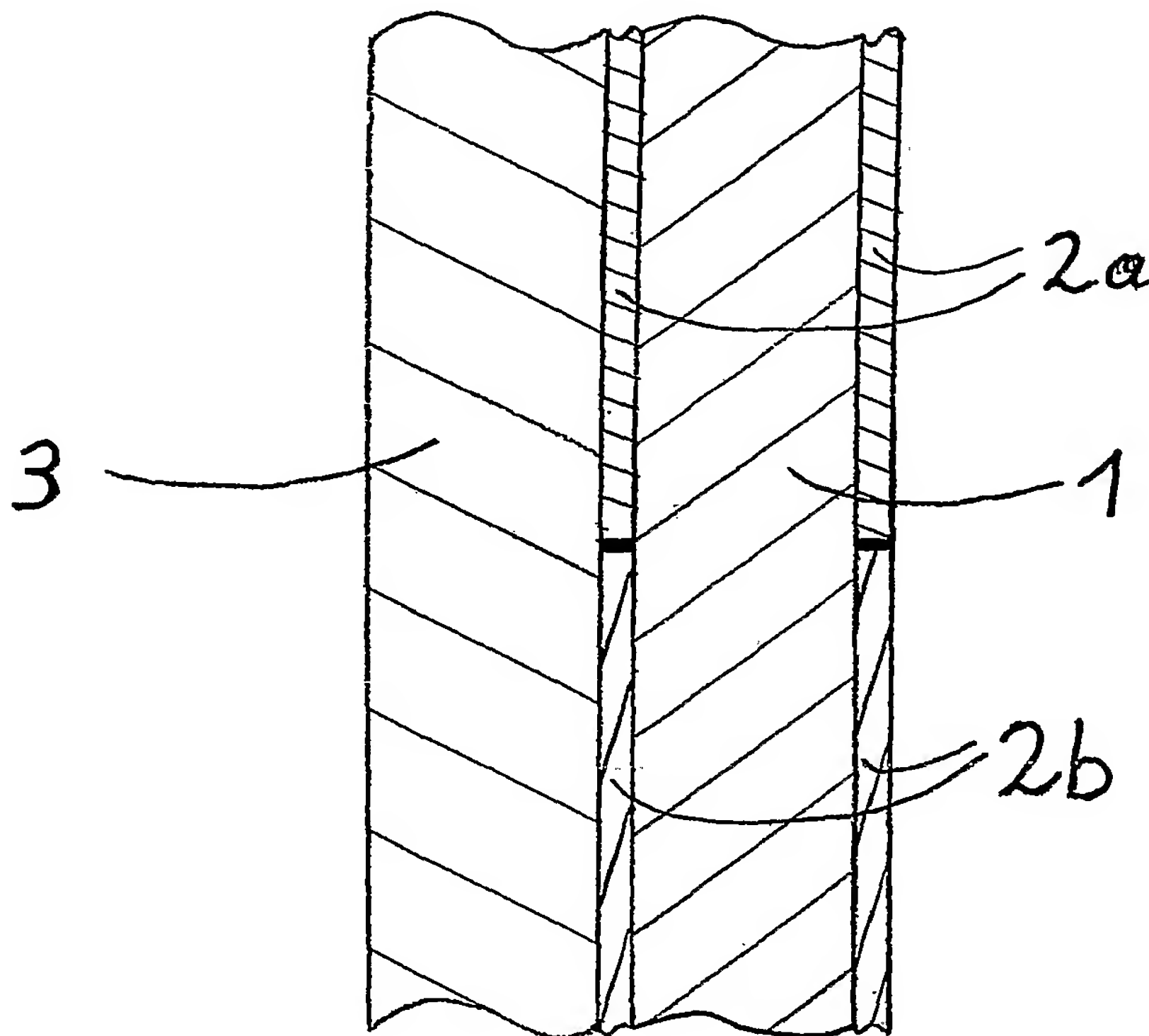
(74) **Anwalt: ELLMEYER, Wolfgang**; Mariahilferstrasse 50,
A-1070 Wien (AT).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF A CHEMICAL REACTION PRODUCT WITH THE AID OF A FIXED-BED
REACTOR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES CHEMISCHEN REAKTIONSPRODUKTS MITTELS FEST-
BETTREAKTOR



(57) **Abstract:** Disclosed is a method for
producing at least one chemical reaction
product by chemically reacting one or
several reactants that is/are optionally
dissolved in one or several solvents
and is/are supplied as a feed stream
by bringing the same in contact with a
heterogeneous catalyst in a continuously
operated fixed-bed reactor which is
filled with a particle bed, a continuous
annular chromatograph (CAC) that is
filled with the particle bed being used as a
fixed-bed reactor in which the at least one
reaction product is formed and purified
while the at least one purified reaction
product as well as optionally provided
secondary products and/or non-reacted
reactants are withdrawn at a different,
predetermined azimuthal position of the
annular chromatograph, respectively. The
inventive method is characterized in that
only one type of particle material is used
in a single particle bed as both a formation
catalyst and a chromatographic medium
for purifying the at least one reaction
product in the particle bed.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/068042 A1



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung zumindest eines chemischen Reaktionsprodukts mittels chemischer Reaktion eines oder mehrerer, gegebenenfalls in einem oder mehreren Lösungsmitteln gelöster, als Feedstrom zugeführter Reaktanden durch Kontakt mit einem heterogenen Katalysator in einem mit einem Teilchenbett gefüllten, kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, wobei als Festbettreaktor ein mit dem Teilchenbett gefüllter kontinuierlicher Annularchromatograph (CAC) verwendet wird, in dem das zumindest eine Reaktionsprodukt gebildet und gereinigt wird und das zumindest eine gereinigte Reaktionsprodukt sowie gegebenenfalls vorhandene Nebenprodukte und/oder nichtumgesetzte Reaktanden jeweils an einer unterschiedlichen, vorbestimmten Drehwinkelposition des Annularchromatographen abgezogen werden, mit dem Kennzeichen, dass nur eine Art von Teilchenmaterial in einem einzigen Teilchenbett gleichzeitig als Katalysator zur Bildung sowie als Chromatographiemedium zur Reinigung des zumindest einen Reaktionsprodukts im Teilchenbett eingesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung eines chemischen Reaktionsprodukts mittels Festbettreaktor

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines chemischen
5 Reaktionsprodukts aus einem oder mehreren Reaktanden durch Kontakt mit einem
heterogenen Katalysator in einem Festbettreaktor.

Stand der Technik

- 10 Eine typische P-CAC-Apparatur („preparative continuous annular chromatography“,
präparative kontinuierliche Annularchromatographie) besteht aus einem kreisringför-
migen, d.h. annularen, Teilchenbett, das in den Zwischenraum (Ringspalt) zwischen
zwei konzentrischen Zylindern gepackt ist. Unter Rotation des Teilchenbetts um die
eigene Achse werden am oberen Ende kontinuierlich Feedlösung mit dem zu tren-
15 nenden Gemisch sowie ein oder mehrere Eluenten aufgegeben. Derartige Verfah-
rensweisen sind nach dem Stand der Technik bekannt (siehe z.B. EP-A-371.648). P-
CAC-Apparaturen wurden ausschließlich zur chromatographischen Trennung von
Substanzgemischen verwendet.
- 20 In der AT-A-405.026 wurde von der Anmelderin des vorliegenden Erfindungsgegen-
stands erstmals die Verwendung eines solchen kontinuierlich arbeitenden Annular-
chromatographen als Reaktionsmedium beschrieben, wobei das Teilchenbett in zwei
oder mehr Zonen unterteilt ist, die zumindest eine Reaktionszone und zumindest
eine Trennzone umfassen, welche durch Trennschichten aus Membranen, nichtporö-
25 sen inerten Materialien oder elektrisch nichtleitenden Materialien voneinander ge-
trennt sind. Ein in einer Reaktionszone unter Einwirkung eines Katalysators gebilde-
tes chemisches Produkt wird darauf folgend in zumindest einer Trennzone chromato-
graphisch von Ausgangs- und etwaigen Nebenprodukten sowie von Katalysator ge-
30 wonnen.

Neben all den dadurch erzielbaren Vorteilen ist diese Art von "reaktiver Chromatographie" jedoch auch relativ material- und kostenintensiv, zumal für Reaktions- und Trennzonen unterschiedliche Teilchenbett-Materialien, zumindest aber unterschiedlich (mit Metallen, Metallkomplexen oder Enzymen) beschichtetes Bettmaterial für Reaktions- und Trennzonen, häufig auch unterschiedliche Lösungs- bzw. Elutionsmittel, sowie eine oder mehrere Trennschichten bereitzustellen sind. Bei der dort auch offenbarten Vorsehung variierender Strömungsquerschnitte zur lokalen Steuerung der Durchflussgeschwindigkeiten (z.B. zum Aufkonzentrieren der Verfahrensströme vor dem Übergang in die nächste Zone) steigen der apparative und damit auch der finanzielle Aufwand weiter an.

Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Synthese chemischer Produkte und Trennung von Reaktanden, Produkten und Nebenprodukten in einem chromatographischen Festbett eines kontinuierlich betriebenen Annularchromatographen unter Verringerung des verfahrenstechnischen, apparativen, finanziellen und Material-Aufwands im Vergleich zu der zuvor beschriebenen AT-A-405.026 als nächstem Stand der Technik.

Offenbarung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Lösung der obigen Zielsetzung besteht in einem Verfahren zur Herstellung zumindest eines chemischen Reaktionsprodukts mittels chemischer Reaktion eines oder mehrerer, gegebenenfalls in einem oder mehreren Lösungsmitteln gelöster, als Feedstrom zugeführter Reaktanden durch Kontakt mit einem heterogenen Katalysator in einem mit einem Teilchenbett gefüllten, kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, wobei als Festbettreaktor ein mit dem Teilchenbett gefüllter kontinuierlicher Annularchromatograph (CAC) verwendet wird, in dem das zumindest eine Reaktionsprodukt gebildet und gereinigt wird und das zumindest eine gereinigte Reaktionsprodukt sowie gegebenenfalls vorhandene Nebenprodukte und/oder nicht-

umgesetzte Reaktanden jeweils an einer unterschiedlichen, vorbestimmten Drehwinkelposition des Annularchromatographen abgezogen werden, mit dem erfindungsgemäßen Kennzeichen, dass nur eine Art von Teilchenmaterial in einem einzigen Teilchenbett gleichzeitig als Katalysator zur Bildung sowie als Chromatographiemedium zur Reinigung des zumindest einen Reaktionsprodukts im Teilchenbett eingesetzt wird.

Durch diese Verfahrensführung mit einem einzigen Teilchenbett als Reaktions- und Trennmedium entfällt bei geeigneter Wahl der Verfahrensparameter (Bettmaterial, Durchflussgeschwindigkeit, Temperatur, Druck), wie später detaillierter ausgeführt wird, die Notwendigkeit von mehreren unterschiedlichen Bettmaterialien sowie der dazwischen anzuordnenden Trennschichten.

Eine derartige erfindungsgemäße Verfahrensführung stellt das Ergebnis umfangreicher Forschungs- und Optimierungsreihen der Erfinder dar, wobei dieses Ergebnis der herkömmlichen Lehre völlig widerspricht: Chromatographiemedien besitzen die inhärente Eigenschaft, unterschiedlich hohe Affinität für unterschiedliche Materialien aufzuweisen, um diese aufgrund ihrer daraus resultierenden unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten durch das Chromatographiebett voneinander trennen zu können.

Für die kontinuierliche Durchführung chemischer Reaktionen, insbesondere mit dem Ziel, quantitativen Umsatz zu erzielen, sind jedoch stark differierende Migrationsgeschwindigkeiten durch ein Reaktionsmedium definitionsgemäß unerwünscht, da ansonsten keine ausreichend langen Kontaktzeiten mit den Reaktionspartnern (Reaktanden, Katalysatoren) erzielbar sind.

Ein solches erfindungsgemäßes Verfahren erlaubt ferner den kontinuierlichen Betrieb des Annularchromatographen, wobei durch die stetige Entfernung des Reaktionsprodukts das Reaktionsgleichgewicht zu dem zumindest einen Endprodukt hin verschoben wird, wodurch der oder die Reaktand(en) vorzugsweise zu Reaktionsprodukt(en) umgesetzt wird/werden, woraus sich vorzugsweise eine im Wesentlichen

quantitative Umsetzung ergibt.

Nichtumgesetzte Reaktanden und/oder Nebenprodukte werden vorzugsweise in den Reaktionskreislauf rückgeführt und in der chemischen Reaktion wiederverwendet.

5 Dies gewährleistet eine effiziente Nutzung der eingesetzten Chemikalien.

Gemäß bevorzugten Ausführungsformen ist das Katalysatormaterial in oder auf dem Teilchenmaterial gleichmäßig verteilt. Durch die Drehung des Annularchromatographen und die kontinuierliche Aufgabe der Reaktanden kommt es zum vollständigen
10 Kontakt zwischen den Reaktanden und dem Katalysator und so zu einer effizienten Vermischung dieser Komponenten. Dadurch werden hohe Umsätze gewährleistet.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen besteht das Teilchenmaterial zur Gänze aus Katalysatormaterial. Dadurch wird die Kontaktoberfläche und -zeit zwi-
15 schen Reaktanden und Katalysator erhöht, was wiederum zu einer besseren Umsetzung führt.

Wird als Teilchenmaterial in weiteren bevorzugten Ausführungsformen ein Ionenaustauscherharz eingefüllt, können bestimmte Moleküle im Harz zurückbehalten werden.
20 Dafür kann als Teilchenmaterial auch ein Zeolith verwendet werden, um die Trennleistung weiter zu erhöhen, wie später näher erläutert wird.

Durch Beheizen oder Kühlen des Reaktions/Trenn-Mediums können die Reaktionsparameter in besonders bevorzugten Ausführungsformen sensibel gesteuert werden,
25 wobei mehrere Zonen unterschiedlicher Temperatur geschaffen werden können. Während der Reaktion kann durch Beheizen und/oder Kühlen beispielsweise ein kontinuierlicher Temperaturgradient im Teilchenbett erzeugt werden. Die Einstellung unterschiedlicher Temperaturen kann dort von Bedeutung sein, wo eine bestimmte Reaktionstemperatur einzuhalten ist, es kann aber auch die chromatographische
30 Trennung von der Temperatur beeinflusst werden, weshalb verschiedene Temperaturzonen im Schutzzumfang der Erfindung liegen.

Beispielsweise sind die Eigenschaften der meisten Zeolithe temperaturabhängig. So geben manche Vertreter dieser Klasse von Silikaten bei Temperaturerhöhung (ohne Änderung der Kristallstruktur) Kristallwasser ab, wodurch sich ihre Eigenschaften ändern. Manche Zeolithe wirken beispielsweise über 150 °C katalytisch, während sie darunter, d.h. bei höherem Kristallwassergehalt, ähnliche Trennwirkung wie ein Chromatographie-Gel zeigen. Somit können bei Verwendung bestimmter Zeolithe unter Erzeugung unterschiedlicher Temperaturzonen, speziell eines von oben nach unten abnehmenden Temperaturgradienten, in den oberen, heißeren Bettbereichen zuerst hauptsächlich die Katalysatorwirkung und danach, also in den unteren, kühleren Bereichen, v.a. die Trennwirkung des jeweiligen Zeoliths genützt werden, ohne dass eine aufwändige Beschichtung des Teilchenmaterials vonnöten wäre.

In weiteren Ausführungsformen ist zumindest ein Reaktand, zur Förderung der Reaktionsgeschwindigkeit vorzugsweise alle Reaktanden, in einem Lösungsmittel gelöst, wobei das Lösungsmittel in manchen Ausführungsformen gleichzeitig als Elutionsmittel dienen kann. In wiederum anderen Ausführungsformen fungiert zumindest einer der Reaktanden selbst als Lösungsmittel, was eine zusätzliche Vereinfachung der Reaktionsführung darstellt und Kosten spart.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird als Reaktand ein mehrwertiger Reaktionspartner verwendet, der durch Reaktion mit dem anderen Reaktanden mehrere unterschiedliche Reaktionsprodukte bilden kann. Bevorzugt wird das Verfahren durch Steuerung der Betriebsparameter so geregelt, dass eines der möglichen Reaktionsprodukte bevorzugt gewonnen wird. Besonders bevorzugt wird im Wesentlichen nur dieses eine Reaktionsprodukt gewonnen.

In speziell optimierten bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden als Reaktanden Essigsäure und Glycerin zugeführt und als bevorzugtes Reaktionsprodukt im Wesentlichen nur Triacetin gewonnen, d.h. Mono- und Diacetin werden mit Essigsäure weiter umgesetzt und fallen nicht als Nebenprodukte an. In anderen optimierten Ausführungsformen werden als Reaktanden Phenol und Aceton

zugeführt und Bisphenol A als bevorzugtes Reaktionsprodukt erhalten. In wiederum anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden Essigsäure und Methanol zugeführt, und als Reaktionsprodukt wird Methylacetat quantitativ gewonnen.

5

Kurzbeschreibung der Figuren

Fig. 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, nämlich einen Annularchromatographen mit einem Chromatographiebett 1 in einer annularen Säule aus gegenüber den Komponenten der Reaktanden und Lösungsmittel inertem Material, der um eine Achse 3 rotiert, und einem Temperiermantel 2.

Die Fig. 2.1 bis 2.8 zeigen Konzentrationsprofile der Reaktion von Glycerin mit Essigsäure bei verschiedenen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten, Feed-Zuflussgeschwindigkeiten und Rotationsgeschwindigkeiten.

Die Fig. 3.1 bis 3.8 zeigen Konzentrationsprofile der Reaktion von Phenol mit Aceton bei verschiedenen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten, Feed-Zuflussgeschwindigkeiten und Rotationsgeschwindigkeiten.

Die Fig. 4.1 bis 4.5 zeigen Konzentrationsprofile der Reaktion von Methanol mit Essigsäure bei verschiedenen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten, Feed-Zuflussgeschwindigkeiten und Rotationsgeschwindigkeiten.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

In Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt durch eine P-CAC-Vorrichtung dargestellt, wie sie zur Durchführung von Verfahren gemäß vorliegender Erfindung geeignet ist. Mit Bezugszeichen 1 ist dabei das teilchenförmige Festbett bezeichnet, das üblicherweise in einem Hohlzylinder-förmigen Behälter, z.B. aus Glas oder Edelstahl, untergebracht ist und während des Betriebs um eine Achse 3 rotiert. Dieses Teilchenbett

fungiert gemäß vorliegender Erfindung sowohl als Reaktionskatalysator als auch als Trennmedium, wobei diese beiden Funktionen entweder gleichzeitig oder - z.B. im Falle einer geregelten Temperatursteuerung über die Höhe des Festbetts - aufeinander folgend erfüllt werden können.

5

Eine derartige Temperatursteuerung kann beispielsweise unter Einsatz von Temperiermänteln erfolgen, die in Fig. 1 mit den Bezugszeichen 2a und 2b bezeichnet sind. Wird etwa ein Zeolith als Teilchenmaterial verwendet, der - wie eingangs erwähnt - bei höheren Temperaturen erhöhte katalytische Wirkung und bei niedrigeren Temperatur verstärkte Trennwirkung zeigt, kann man sich diesen Effekt durch unterschiedliche lokale Temperaturwahl im Teilchenbett zunutze machen. Beispielsweise wird in bevorzugten Ausführungsformen der obere Heizmantel 2a aus Fig. 1 mit einem Heizmedium hoher Temperatur, z.B. über 150 °C, betrieben, während der untere Temperiermantel 2b von einem Medium niedrigerer Temperatur, z.B. 60 bis 80 °C, durchströmt wird. Die genaue Temperatur- und Medienwahl ist vom Fachmann in Abhängigkeit von den Reaktanden, dem Reaktionslösungsmittel, dem Teilchenmaterial und den im verwendeten Chromatographen möglichen Druckverhältnissen zu treffen. Selbstredend sind für bestimmte Reaktionen auch Bedingungen möglich, bei denen im unteren Mantel 2b aus Fig. 1 ein auf unter Raumtemperatur gehaltenes Kühlmedium eingesetzt wird.

20

Vom Schutzzumfang der Erfindung sind auch Bedingungen umfasst, wo drei oder mehr untereinander vorgesehene Temperiermäntel 2 vorgesehen sind, was ermöglicht, mehrere "heiße Reaktionszonen" vorzusehen, die gegebenenfalls durch Zonen niedrigerer Temperatur voneinander getrennt sind, wobei jedoch im Unterschied zum Stand der Technik alle diese Zonen in demselben Teilchenbett vorliegen. Derartige Anordnungen können jedoch in Fällen der Umsetzung mehrerer Reaktionspartner miteinander zu den eingangs angesprochenen Problemen mit der unterschiedlichen Migrationsgeschwindigkeit der Reaktanden führen, so dass derartige Ausführungsformen lediglich bei Reaktion nur eines Reaktanden oder unter gleichzeitiger Verwendung eines (von mehreren) Reaktanden als Lösungsmittel, wie nachstehend beschrieben, bevorzugt werden.

30

Die Anzahl der Temperiermäntel ist jedenfalls nicht speziell eingeschränkt. In der Praxis wird jedoch eine Anzahl von ein bis maximal drei Mänteln, üblicherweise einer oder zwei bevorzugt, um die Reaktionsführung relativ einfach und damit Kosten niedrig zu halten.

Der von den Temperiermänteln jeweils abgedeckte Bereich, d.h. ihre relative Höhe zur Gesamthöhe des Teilchenbetts, kann vom Fachmann frei gewählt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verfahrensführungen, bei denen sich im Festbett aus Katalysator/Trenn-Medium ein kontinuierlicher Temperaturgradient einstellt, um durch allzu abrupte Temperaturänderungen hervorgerufene, oft nur schwer vorhersehbare Nebenreaktionen möglichst auszuschließen.

Als Teilchenmaterial kann z.B. im Wesentlichen inertes Material eingesetzt werden, das mit zumindest einer als Katalysator und/oder als Trennmedium aktiven Substanz beschichtet wurde, oder beispielsweise ein als Trennmedium aktives Material, das mit einer Katalysatorkomponente beschichtet wurde, oder umgekehrt. Es kann auch ein Gemisch aus Trenn- und Katalysatormaterialien verwendet werden.

In bevorzugten Ausführungsformen wird jedoch zur Gewährleistung maximaler Homogenität, zur Maximierung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens und zur Kostenreduktion jedoch nur eine Art von Teilchenmaterial eingesetzt, das weiters besonders bevorzugt zur Gänze aus Katalysator/Trenn-Medium besteht. Dazu werden speziell Ionenaustauscharze oder Zeolithe eingesetzt.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verfahrensführungen, bei denen der zumindest eine Reaktand in einem Lösungsmittel gelöst zugeführt wird, da dies lokale Konzentrationsschwankungen wirksam vermeidet und zu vollständigerer Umsetzung führt. Weiters wird bevorzugt, dass das Lösungsmittel gleichzeitig als Elutionsmittel fungiert, was durch Senkung des Aufwands für Chemikalien und Apparatur Kosten spart. Bei Reaktionen mehrerer Reaktionspartner kann besonders bevorzugt (soweit das möglich ist) einer davon gleichzeitig als Lösungsmittel dienen.

Von der Erfindung umfasst sind Reaktionen, bei denen zumindest ein Reaktand zu zumindest einem Endprodukt umgesetzt wird, wobei das Teilchenbett einerseits als Katalysator der Reaktion(en) und andererseits als Trennmedium zur Reinigung des
5 zumindest einen Endprodukts wirkt. Auch eine Vorreinigung eines oder mehrerer Reaktionspartner ist möglich. Das bedeutet, dass der zumindest eine Reaktand zunächst eine Trennzone zu passieren hat, bevor er in eine Reaktionszone eintritt und schlussendlich gegebenenfalls in einer zweiten Trennzone gereinigt wird. Dies lässt sich beispielsweise durch Anordnung eines Heizmantels ausschließlich auf mittlerer
10 Höhe des Teilchenbetts realisieren.

Beispiele für Reaktionen, bei denen nur ein Reaktand umgesetzt wird, sind etwa Zersetzungs- oder Umlagerungsreaktionen, wobei ein gewünschtes Endprodukt durch Einsatz eines Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung in demselben Festbett her-
15 gestellt und zudem von anfallenden Nebenprodukten gereinigt werden kann.

Die Erfindung ist speziell geeignet für Reaktionen mehrwertiger Reaktanden, bei denen somit mehr als ein Reaktionsprodukt möglich ist. Darüber hinaus, dass davon gemäß vorliegender Erfindung ein einziges gewünschtes Endprodukt rein gewonnen
20 werden kann, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung eines präparativen Annularchromatographen - wo unterschiedliche Substanzen aus an unterschiedlichen Winkelpositionen angeordneten Auslässen abgezogen werden - die Rückführung der (ebenso rein gewinnbaren) Nebenprodukte in den Feed, um anschließend im Teilchenbett erneut umgesetzt (und gereinigt) zu werden.

25 Nichtsdestotrotz sind auch derartige Reaktionen mittels des Verfahrens der vorliegenden Erfindung so optimierbar, dass im Wesentlichen überhaupt nur das gewünschte Endprodukt anfällt, wodurch die natürlich mit apparativem Aufwand verbundene Rückführung von Nebenprodukten gänzlich entfallen kann.

30 Nachstehend wird die vorliegende Erfindung daher anhand von drei Gruppen von Beispielen für derartige Optimierungen als bevorzugte Ausführungsformen des erfin-

zungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben und illustriert.

BEISPIELE

5

1) Herstellung von Triacetin

Beispiel 1.1

- 10 Ziel dieses Experiments sowie der Beispiele 2 und 3 war die Bestimmung der Wirkung der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf die Reinheit von Triacetin, da die Menge an im Annularchromatographen verwendeten Eluenten aus wirtschaftlichen Gründen minimiert werden sollte. Die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit sollte jedoch hoch genug sein, so dass sie die Regeneration der stationären Phase gewähr-
- 15 leistet. Daher muss für eine gegebene Feed-Zuflussgeschwindigkeit und Rotationsgeschwindigkeit eine optimale Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit existieren.

- Der Annularchromatograph wurde 21,4 cm hoch mit einem Bett befüllt, das aus 569,4 g Ionenaustauscherharz Dowex 50 WX8TM (Dow Chemical Company; stark
- 20 saures Kationenaustauscherharz auf der Basis von sulfoniertem Polystyrol/Divinylbenzol) mit einer Teilchengröße von 200 bis 400 Mesh bestand. Ein Feedgemisch aus 1004,9 g Essigsäure und 564,3 g Glycerin wurde verwendet, und reine Essigsäure wurde als Eluent verwendet. Das Feedgemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,6 ml/min zugeführt, und die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit betrug 25 ml/min.
- 25 Der Annularchromatograph rotierte mit einer Geschwindigkeit von 70°/h, was in einer Breite der Feedbande von 3,4 cm resultierte. Schläuche wurden an 28 der 90 Auslässe angeschlossen und zu Gruppen von je vier Stück gebündelt. Jede Gruppe von Schläuchen wurden in einem Glasbehälter vereinigt, so dass sieben Fraktionen erhalten wurden. Das gemessene Konzentrationsprofil der sieben Fraktionen wird in
- 30 Fig. 2.1 gezeigt. Alle Komponenten mit Ausnahme des Eluenten (= Reaktanden) Essigsäure sind gezeigt, um einen besseren Überblick zu bekommen.

Wie aus Fig. 2.1 ersichtlich, wurde das gesamte Glycerin und Monoacetin zu Diacetin, Triacetin und Wasser umgesetzt. Die maximale Triacetin-Konzentration war ein Massenbruch von über 23 %. Jedoch enthielten die hochkonzentrierten Triacetin-Frak-tionen über 2 % Diacetin und Wasser als Verunreinigungen. Dies ist höchst-wahrscheinlich auf die schlechte Regeneration der Säule zurückzuführen, da auch Fraktionen um 0° einen Wassergehalt von etwa 2 % aufwiesen. Wasser ist beson-10 ders schwierig vom Ionenaustauscherharz zu entfernen, d.h. eine Eluenten-Durch-flussgeschwindigkeit von mehr als 25 ml/min wird benötigt, um die Säule zu regene-rieren. Wasser ist nicht nur eine Verunreinigung, sondern verursacht auch die Rück-reaktion von Triacetin zu Diacetin.

Beispiel 1.2

15

In diesem Beispiel waren die Betriebsbedingungen gleich wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit 45 ml/min betrug. Die Brei-te der Feedbande betrug 2,5 cm. Das resultierende Konzentrationsprofil wird in Fig. 2.2 gezeigt. Der Eluent Essigsäure wird wiederum nicht dargestellt, um einen besse-20 ren Überblick über die Produkte zu bekommen. Die Produktpeaks sind zu kleineren Winkeln verschoben, was als Resultat der höheren Lineargeschwindigkeit und der geringeren Verweilzeit bei einer höheren Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit ange-nommen werden kann.

25 Obwohl das Maximum des Triacetinpeaks etwas niedriger war als im ersten Beispiel, enthielten die Triacetinfraktionen weniger Wasser und weniger Diacetin. Die Zufuhr von Essigsäure als Eluent mit höherer Durchflussgeschwindigkeit hatte mehrere Ef-fekte. Das Wasser am Ionenaustauscherharz wurde rascher verdrängt, was zu einer besseren Regeneration des chromatographischen Betts führte. Da Essigsäure auch 30 ein Reaktand war, führten höhere Durchflussgeschwindigkeiten zu einer Verschie-bung des chemischen Gleichgewichts zu den Produkten hin. Ein aus Fig. 2.2 ersicht-

licher negativer Effekt war die weitere Verdünnung des Produkts. Dieser Effekt führte zum niedrigeren Maximum des Triacetinpeaks. Hier überwogen aber die Vorteile der besseren Regeneration der Säule und der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts.

5

Beispiel 1.3

Die Parameter in diesem Beispiel waren die gleichen wie in den vorangegangenen Beispielen, mit der Ausnahme, dass die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit 65 ml/min betrug. Die Breite der Feedbande betrug 1,8 cm. Das gemessene Konzentrationsprofil wird in Fig. 2.3 gezeigt.

Die Produkte waren viel stärker verdünnt als in den vorangegangenen Beispielen, und das Maximum des Triacetinpeaks blieb unter 14 %. Die Konzentration der Verunreinigungen in den Triacetinfraktionen, nämlich Diacetin und Wasser, war ebenfalls höher als in Beispiel 1.2. Die positiven Effekte einer höheren Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit, die in Beispiel 1.2 gezeigt wurden, wurden hier von den negativen Effekten überwogen, nämlich der Verdünnung der Produkte und der geringeren Verweilzeit. Der Grund dafür war, dass die Regeneration der Säule keine Rolle mehr spielte, da die Säule bereits bei einer Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit von 45 ml/min gut regeneriert wurde. Auf der anderen Seite bot die geringere Verweilzeit weniger Gelegenheit für die Reaktion und die Trennung der Produkte. Wenn weniger Zeit für die Reaktion zur Verfügung steht, um stattzufinden, kann die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, das durch eine höhere Durchflussgeschwindigkeit von Essigsäure verursacht wird, keine Wirkung zeigen.

Der Einfluss der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf die Gesamtausbeute an Triacetin und die Herstellung von Triacetin mit einer Reinheit von 90 % wird in den Fig. 2.4 und 2.5 gezeigt.

Die Ausbeute und Produktion von Triacetin zeigen wegen der erwähnten Effekte ein Maximum. Bei geringen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten wurde die Säule nicht gut regeneriert, was zu Wasser in den Triacetinfraktionen und zu einer ungünstigen Verschiebung des chemischen Gleichgewichts führt. Bei steigender Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit spielte dieser Effekt eine geringere Rolle, was zu einem Anstieg der Ausbeute und der Produktion führte. Ein weiterer Anstieg der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit über einen gewissen Punkt hinaus, der mit einer geringeren Verweilzeit und einer höheren Lineargeschwindigkeit verbunden ist, lässt nicht genug Zeit für die Reaktion und die Trennung.

Beispiel 1.4

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Rotationsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit führte dazu, dass die Komponenten des aufgegebenen Feeds zu größeren Winkeln hin verschoben wurden und sie einem breiteren Bereich des Harzbettes ausgesetzt wurden. Der Kontakt mit einem größeren Anteil des regenerierten Harzes konnte zu einer besseren Trennung der Komponenten führen, aber auch zu einer Verdünnung, da das Harz mit Eluent gesättigt war. Weiters musste die Verweilzeit ausreichend lang sein, um eine bessere Trennung zu erlauben. Andererseits überwog der Effekt der Verdünnung der Produkte. Eine gute Regeneration des Harzes ist auch eine Voraussetzung für gute Trennung. Wie in Fig. 2.4 gezeigt, wurde die höchste Ausbeute an Triacetin bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 70°/h mit einer Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit von 55 ml/min erreicht. Das Konzentrationsprofil wird in Fig. 2.6 gezeigt.

Da diese Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit zu der höchsten Ausbeute führte, wurde sie als Basis für die Untersuchung des Einflusses der Rotationsgeschwindigkeit herangezogen, um zu überprüfen, ob das verbleibende Triacetin gereinigt werden konnte. Diese Durchflussgeschwindigkeit war auch hoch genug, um eine gute Regeneration der Säule zu gewährleisten. Die Ergebnisse für höhere Rotationsgeschwin-

digkeiten werden in den Beispielen 1.5 und 1.6 erörtert.

Beispiel 1.5

5

Fig. 2.7 zeigt ein Konzentrationsprofil für die gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1.4, mit der Ausnahme, dass die Rotationsgeschwindigkeit auf 80°/h erhöht wurde. Wie erwartet sind die Peaks zu größeren Winkeln hin verschoben. Es wurden jedoch keine Triacetinfraktionen mit einer Reinheit über 90 % abgenommen, und die Ge-
10 samtausbeute an Triacetin betrug 80,3 %, verglichen mit 96,9 % in Beispiel 1.4. Dies bedeutet, dass der Effekt der Verdünnung, der in Beispiel 1.4 erwähnt wurde, bereits die Möglichkeit der besseren Trennung der Produkte überwog. Die Verdünnung der Produkte wird in Beispiel 1.6 noch offensichtlicher.

15

Beispiel 1.6

In diesem Beispiel wurde die Rotationsgeschwindigkeit weiter auf 90°/h erhöht. Das resultierende Konzentrationsprofil wird in Fig. 2.8 gezeigt. Die Peaks waren weiter zu
20 größeren Winkeln hin verschoben, und das Maximum des Triacetinpeaks war niedriger als in den vorangegangenen Beispielen. Gemeinsam mit der Verbreiterung des Peaks, verglichen mit den vorangegangenen Beispielen, war das niedrigere Maximum ein klares Zeichen für die Verdünnung der Produkte. Dies bedeutet, dass eine Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit von 55 ml/min zu hoch war, um den Effekt der
25 besseren Trennung bei erhöhten Rotationsgeschwindigkeiten zu beobachten, da die Verweilzeit zu gering war. Als Ergebnis konnte nur die Verdünnung der Produkte beobachtet werden.

30 2) Herstellung von Bisphenol A

Beispiel 2.1

Wie im Fall der Herstellung von Triacetin ist das Ziel dieses Beispiels sowie der Beispiele 2.2 und 2.3 die Bestimmung des Effekts der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten auf die Reinheit von Bisphenol A. Die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit sollte aus wirtschaftlichen Gründen minimiert werden, musste aber hoch genug sein, um eine Regeneration des Chromatographiebetts zu ermöglichen.

Für die Herstellung von Bisphenol A aus Aceton und Phenol wurde das Harz Amberlyst 31TM (Rohm & Haas Company; stark saures Kationenaustauschharz auf der Basis von sulfoniertem Polystyrol/Divinylbenzol) mit einer Teilchengröße von 550 bis 700 µm verwendet. Die Höhe des Harzbetts betrug 21,5 cm. Reines Aceton wurde als Feed und reines Phenol als Eluent verwendet. Der Eluent wurde mit einer Geschwindigkeit von 15 ml/min und der Feed mit 1,6 ml/min zugeführt. Eine höhere Feed-Zuflussgeschwindigkeit konnte in diesem Fall verwendet werden, da Aceton nicht so viskos wie Glycerin ist, und die Breite der Feedbande betrug 2,0 cm. Der Annularchromatograph rotierte mit einer Geschwindigkeit von 70°/h. Sieben Fraktionen wurden wie bei der Synthese von Triacetin abgenommen. Die Ergebnisse werden in Fig. 3.1 gezeigt. Der Eluent Phenol wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Wie in Fig. 3.1 gezeigt, wurde Aceton nahezu vollständig zu Bisphenol A und Wasser umgesetzt.

Wegen der geringen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit war der Bisphenol-A-Peak relativ breit und trat sehr spät auf. Wie im Fall von Triacetin war Wasser besonders schwierig aus dem Harz zu verdrängen, aber in diesem Fall war praktisch kein Wasser bei kleinen Winkeln vorhanden. Da nur eine Reaktion stattfindet, wurde weniger Wasser erzeugt als bei der Herstellung von Triacetin. Als Ergebnis dessen konnte die Säule leichter regeneriert werden. Das Bisphenol A war jedoch ziemlich verdünnt, da eine relativ große Menge Phenol für die Regeneration des Betts erforderlich war.

Beispiel 2.2

- 5 In diesem Beispiel wurden die gleichen Betriebszustände wie in dem vorangegangenen verwendet, mit der Ausnahme, dass die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf 45 ml/min erhöht wurde. Die Breite der Feedbande betrug 2,0 cm. Als Ergebnis der geringeren Viskosität von Aceton im Vergleich mit Glycerin änderte sich die Breite der Feedbande nicht so stark wie bei der Herstellung von Triacetin. Bei der geringeren Viskosität wurde der Feed nicht besonders stark in den Schichten der Glasperlen dispergiert, bevor er in das Harzbett eintrat. Das resultierende Konzentrationsprofil wird in Fig. 3.2 gezeigt. Wie erwartet wurde der Peak von Bisphenol A zu kleineren Winkeln hin verschoben.
- 15 Obwohl die Menge an Aceton weniger als zwei Prozent betrug, spielte diese Verunreinigung eine größere Rolle, da das Bisphenol A bereits ziemlich verdünnt war. Wie im Fall von Triacetin führte eine höhere Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit, und damit eine höhere Lineargeschwindigkeit, zu einer Verdünnung der Produkte und ließ weniger Zeit für die Reaktion und die Trennung der Produkte. Da der Eluent Phenol auch ein Reaktand ist, führten höhere Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten jedoch auch zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts hin zu den Produkten. Hier begann die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts den Effekt der höheren Lineargeschwindigkeit zu überwiegen, da sogar die Fraktion mit der maximalen Konzentration von Bisphenol A etwas Aceton enthielt.

25

Beispiel 2.3

- In diesem Beispiel wurde die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf 75 ml/min erhöht, und die Feedbande war 2,0 cm breit. Fig. 3.3 zeigt das Konzentrationsprofil.
- 30 Der Peak von Bisphenol A ist viel spitzer als zuvor, und die Position ist, verglichen mit Beispiel 2.2, kaum verschoben, da weniger Bisphenol A erzeugt wurde. Fig. 3.3

zeigt einen starken Peak von nichtumgesetztem Aceton. Unter diesen Bedingungen dominierte der Effekt der hohen Lineargeschwindigkeit, der weniger Zeit für die Reaktion und die Trennung ließ, da kleine Mengen Wasser auch in den Fraktionen von Bisphenol A auftraten. Auf der anderen Seite spielte die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts keine Rolle mehr. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Beispielen konnte keine Fraktion von reinem Bisphenol A erhalten werden.

Fig. 3.4 zeigt die Gesamt-Ausbeute an Bisphenol A, bezogen auf Aceton, als Funktion der Eluenten-Durchflusgeschwindigkeit. In Fig. 3.5 wird die Abhängigkeit der Menge an pro Zeiteinheit hergestelltem Bisphenol A von der Eluenten-Durchflusgeschwindigkeit gezeigt. Die Gesamtausbeute nimmt kontinuierlich ab. Auf der anderen Seite zeigt die Herstellung von reinem Bisphenol A wegen der zwei oben erwähnten starken Effekte ein klares Maximum. Bei geringen Durchflusgeschwindigkeiten war die Regeneration der Säule nicht so gut wie bei höheren Geschwindigkeiten, und das chemische Gleichgewicht kann noch immer zu den Produkten hin verschoben werden. Jenseits des Produktionsmaximums bot eine Erhöhung der Eluenten-Durchflusgeschwindigkeit, und damit ein Ansteigen der Lineargeschwindigkeit, weniger Zeit für die Reaktion und Trennung. Die Herstellung von reinem Bisphenol A nahm bei hohen Durchflusgeschwindigkeiten nicht so rasch ab wie die Herstellung von reinem Triacetin. Da hier aber nur zwei Produkte vorlagen, war die Trennung von Bisphenol A und Wasser viel einfacher als die Trennung ähnlicher Produkte wie Triacetin und Diacetin.

Beispiel 2.4

Der nächste Schritt war, den Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf das Konzentrationsprofil zu untersuchen. Es wurde entschieden, eine Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit von 25 ml/min und eine Feed-Zuflussgeschwindigkeit von 1,6 ml/min zu verwenden. Die Bisphenol-A-Produktion bei dieser Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit liegt links von dem in Fig. 3.5 gezeigten Maximum. Das Konzentrationsprofil für eine Rotationsgeschwindigkeit von 70°/h wird in Fig. 3.6 gezeigt.

- 10 Wie in Fig. 3.6 zu erkennen ist, waren noch immer große Mengen an reinem Bisphenol A vorhanden, aber ein Acetonpeak begann bei 40° aufzutreten. Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit bedeutete, dass die Komponenten der Banden, die vom eingesetzten Aceton stammten, zu größeren Winkeln hin verschoben wurden und daher einem größeren Abschnitt des Harzbettes ausgesetzt waren. Als Ergebnis
- 15 konnte der Kontakt zu einem größeren Teil des Harzes zu einer besseren Trennung der Komponenten führen, aber auch zu einer Verdünnung, da das Harz mit dem Eluenten, wie im Fall von Triacetin, gesättigt war. Fig. 3.6 zeigt, dass die Regeneration der Säule vollständig und die Verweilzeit noch immer ausreichend lang war, um hohe Umsätze des Acetons zu erlauben. Es war demnach genug Spielraum für eine Er-
- 20 höhung der Rotationsgeschwindigkeit gegeben.

Beispiel 2.5

- 25 In diesem Beispiel waren die Bedingungen die gleichen wie im vorangegangenen, mit der Ausnahme, dass die Rotationsgeschwindigkeit auf 70°/h erhöht wurde. Fig. 3.7 zeigt das sich ergebende Konzentrationsprofil. Die Menge an nichtumgesetztem Aceton war etwas geringer als im vorangegangenen Fall.
- 30 Die Gesamtausbeute an Bisphenol A, bezogen auf Aceton, betrug 87,9 %, verglichen mit 85,8 % in Beispiel 2.4. Da jedoch die Erhöhung der Gesamtausbeute ziem-

lich gering war, war es nicht möglich, mehr Fraktionen an Bisphenol A abzunehmen, die eine Reinheit von mehr als 90 % aufwiesen. Der Grund dafür war die Verdünnung der Produkte aufgrund des Aussetzens gegenüber mehr Eluent, wie es in Beispiel 2.4 erwähnt wurde. Dies wird bei Betrachtung der Fraktion bei 24° klarer. In

5 Beispiel 2.4 enthielt diese Fraktion noch immer 4,9 % Bisphenol A, während sie in Beispiel 2.5 nur 1,6 % enthielt. Obwohl diese Fraktion nicht beim Peakmaximum auftrat, enthielt sie kein Aceton wie die Fraktionen über 40°.

10 Beispiel 2.6

Da die Erhöhung der Gesamtausbeute von Beispiel 2.4 zu Beispiel 2.5 eher gering war, wurde entschieden, die Rotationsgeschwindigkeit weiter zu erhöhen. Fig. 3.8 zeigt das Konzentrationsprofil bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 90°/h. Der

15 Peak von Bisphenol A wurde leicht zu größeren Winkeln hin verschoben, obwohl das Peakmaximum an dem gleichen Punkt auftritt wie in Beispiel 2.5. Ein weiterer Anstieg der Gesamtausbeute wurde nicht erreicht, und die Herstellung von Bisphenol A mit einer Reinheit über 90 % sank von 146 g/h auf 141 g/h. Bei 24° trat kein höherer

20 Gehalt an Bisphenol A auf, und nahezu alle anderen Fraktionen enthielten etwas nichtumgesetztes Aceton.

3) Herstellung von Methylacetat

25 Beispiel 3.1

Für die Veresterung von Methanol und Essigsäure zu Methylacetat und Wasser wurde Amberlyst 15TM mit einer Teilchengröße von 300 bis 840 µm verwendet, und der Annularchromatograph wurde mit einem 21,7 cm hohen Harzbett gepackt. Proben

30 wurden über zwei vollständige Rotationen gesammelt. Reines Methanol wurde als Eluent und Essigsäure als Feed verwendet. Wegen der starken Adsorption aller

Komponenten waren viel höhere Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten erforderlich als im Fall von Triacetin oder Bisphenol A, um eine Regeneration des Harzes sicherzustellen. Die Retentionswinkel waren im Fall von Methylacetat ebenso viel größer. In diesem Beispiel betrug die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit 75 ml/min und die Feed-Zuflussgeschwindigkeit 1,9 ml/min. Es wurden sieben Fraktionen abgenommen. Eine Rotationsgeschwindigkeit von 70°/h wurde angewendet. Die Feedbande war nur 0,75 cm breit, aber wegen der großen Teilchengröße war die Feedbande im Harzbett dispergiert. Fig. 4.1 zeigt das resultierende Konzentrationsprofil. Zum besseren Überblick wurde der Eluent Methanol weggelassen.

Aus Fig. 4.1 ist ein Vorteil des größeren Retentionswinkels zu erkennen. Die Feedbande trifft auf eine große Menge des Harzes in einem breiten Abschnitt der Säule, bevor es die Auslässe erreicht. Es existieren mehrere Möglichkeiten für die Reaktion und die Trennung der Produkte. Die große Menge an benötigtem Eluent muss jedoch berücksichtigt werden.

Beispiel 3.2

Der große Bereich an untersuchten Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten führte zu einer signifikanten Verschiebung der Retentionswinkel. Daher mussten die Auslässe, an denen die Fraktionen abgenommen wurden, geändert werden. In diesem Beispiel waren die Bedingungen die gleichen wie im vorangegangenen Beispiel, mit der Ausnahme, dass die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf 100 ml/min erhöht wurde. Das resultierende Konzentrationsprofil wird in Fig. 4.2 gezeigt.

Es existiert noch immer ein ausgeprägter Peak von reinem Methylacetat, und der Peak ist wie erwartet schmaler als im vorangegangenen Beispiel. In allen anderen Fällen ließ die höhere Lineargeschwindigkeit bei einer höheren Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit weniger Zeit für die Reaktion und Trennung. Diese einfache Reaktion ist jedoch rasch genug, so dass dieser Effekt eine geringere Rolle spielt. Es ist

zu erwähnen, dass eine höhere Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auch zu einer besseren Regeneration des Harzbettes und daher zu weniger Verunreinigungen im Produkt während der nächsten Rotationen führt.

5

Beispiel 3.3

10 In diesem Beispiel wurde die Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf 115 ml/min erhöht, während alle anderen Bedingungen die gleichen waren wie in den vorangegangenen Beispielen. Zwei Eluentenpumpen wurde benötigt, um diese Durchflussgeschwindigkeit zu erreichen. Das resultierende Konzentrationsprofil wird in Fig. 4.3 gezeigt. Der Methylacetatpeak ist wiederum verschoben, und es existiert nur eine Methylacetat-Fraktion über 50 %. Der Einfluss der geringen Verweilzeit zeigte noch immer keine Wirkung und wurde durch die bessere Regeneration kompensiert.

15

Der Einfluss der Eluenten-Durchflussgeschwindigkeit auf die Ausbeute an Methylacetat, in Bezug auf Essigsäure, war minimal, wie in Fig. 4.4 gezeigt, aber wie in anderen Fällen zeigte die Ausbeute ein Maximum. Die Produktion an reinem Methylacetat zeigte ebenfalls ein Maximum bei hohen Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten, wie in Fig. 4.5 gezeigt. Die Maxima waren stark vom untersuchten System abhängig. Wie bereits erwähnt führten höhere Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten zu einer höheren Lineargeschwindigkeit und ließen weniger Zeit für die Reaktion und Trennung. Einfache Reaktionen, wie z.B. die Veresterung von Essigsäure mit Methanol, lassen jedoch genug Raum für hohe Eluenten-Durchflussgeschwindigkeiten und
20 eine geringe Verweilzeit, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten ausreichend hoch
25 sind.

W

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung zumindest eines chemischen Reaktionsprodukts
mittels chemischer Reaktion eines oder mehrerer, gegebenenfalls in einem oder
5 mehreren Lösungsmitteln gelöster, als Feedstrom zugeführter Reaktanden durch
Kontakt mit einem heterogenen Katalysator in einem mit einem Teilchenbett gefüll-
ten, kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, wobei als Festbettreaktor ein mit dem
Teilchenbett gefüllter kontinuierlicher Annularchromatograph (CAC) verwendet wird,
in dem das zumindest eine Reaktionsprodukt gebildet und gereinigt wird und das zu-
10 mindest eine gereinigte Reaktionsprodukt sowie gegebenenfalls vorhandene Neben-
produkte und/oder nichtumgesetzte Reaktanden jeweils an einer unterschiedlichen,
vorbestimmten Drehwinkelposition des Annularchromatographen abgezogen wer-
den,
dadurch gekennzeichnet, dass nur eine Art von Teilchenmaterial in einem einzigen
15 Teilchenbett gleichzeitig als Katalysator zur Bildung sowie als Chromatographieme-
dium zur Reinigung des zumindest einen Reaktionsprodukts im Teilchenbett einge-
setzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass jegliche nichtum-
20 gesetzte Reaktanden und/oder Nebenprodukte rückgeführt und in der chemischen
Reaktion wiederverwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Teil-
chenmaterial ein gleichmäßig darin bzw. darauf verteiltes Katalysatormaterial um-
25 fasst.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
das Teilchenmaterial zur Gänze aus Katalysatormaterial besteht.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekenn-
zeichnet, dass als Teilchenmaterial ein Ionenaustauscherharz eingefüllt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Teilchenmaterial ein Zeolith eingefüllt wird.
- 5 7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Teilchenbett während der Reaktion/Reinigung beheizt und/oder gekühlt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während der Reaktion/Reinigung durch Beheizen und/oder Kühlen mehrere Zonen unterschiedlicher Temperatur im Teilchenbett gebildet werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während der Reaktion/Reinigung durch Beheizen und/oder Kühlen ein kontinuierlicher Temperaturgradient im Teilchenbett eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Reaktand in einem Lösungsmittel gelöst zugeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel gleichzeitig als Elutionsmittel dient.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Reaktanden gleichzeitig als Lösungsmittel dient.
- 25 13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als zumindest einer der Reaktanden ein mehrwertiger Reaktionspartner zugeführt wird, aus dem während der chemischen Reaktion mehrere unterschiedliche Reaktionsprodukte gebildet werden.
- 30 14. Verfahren Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass durch Steuerung der Betriebsparameter eines der möglichen Reaktionsprodukte bevorzugt gewonnen

wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Wesentlichen das eine Reaktionsprodukt gewonnen wird.

5

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktanden Essigsäure und Glycerin zugeführt werden und als bevorzugtes Reaktionsprodukt Triacetin gewonnen wird.

10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktanden Phenol und Aceton zugeführt werden und als bevorzugtes Reaktionsprodukt Bisphenol A gewonnen wird.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktanden Essigsäure und Methanol zugeführt werden und als Reaktionsprodukt Methylacetat gewonnen wird.

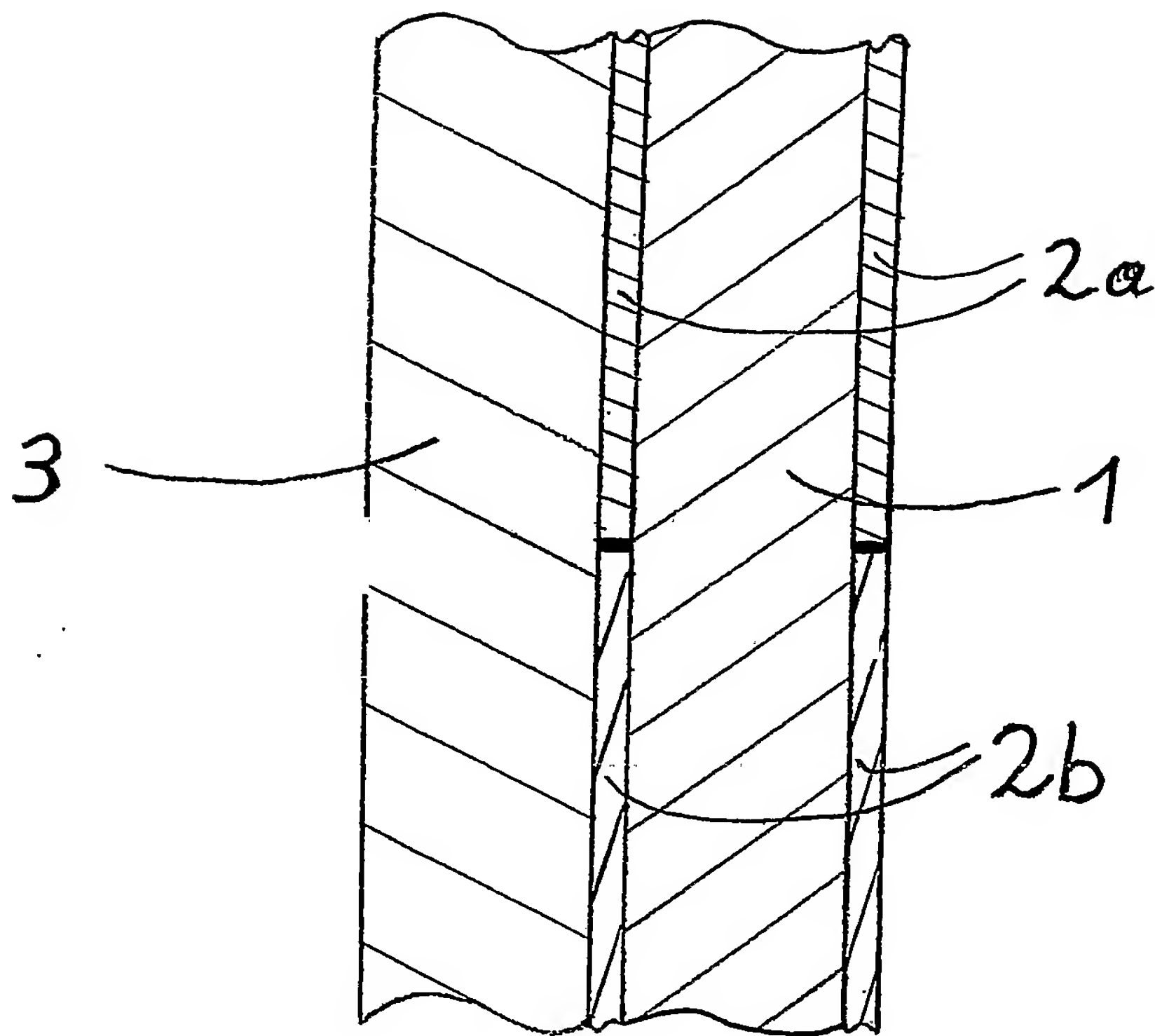
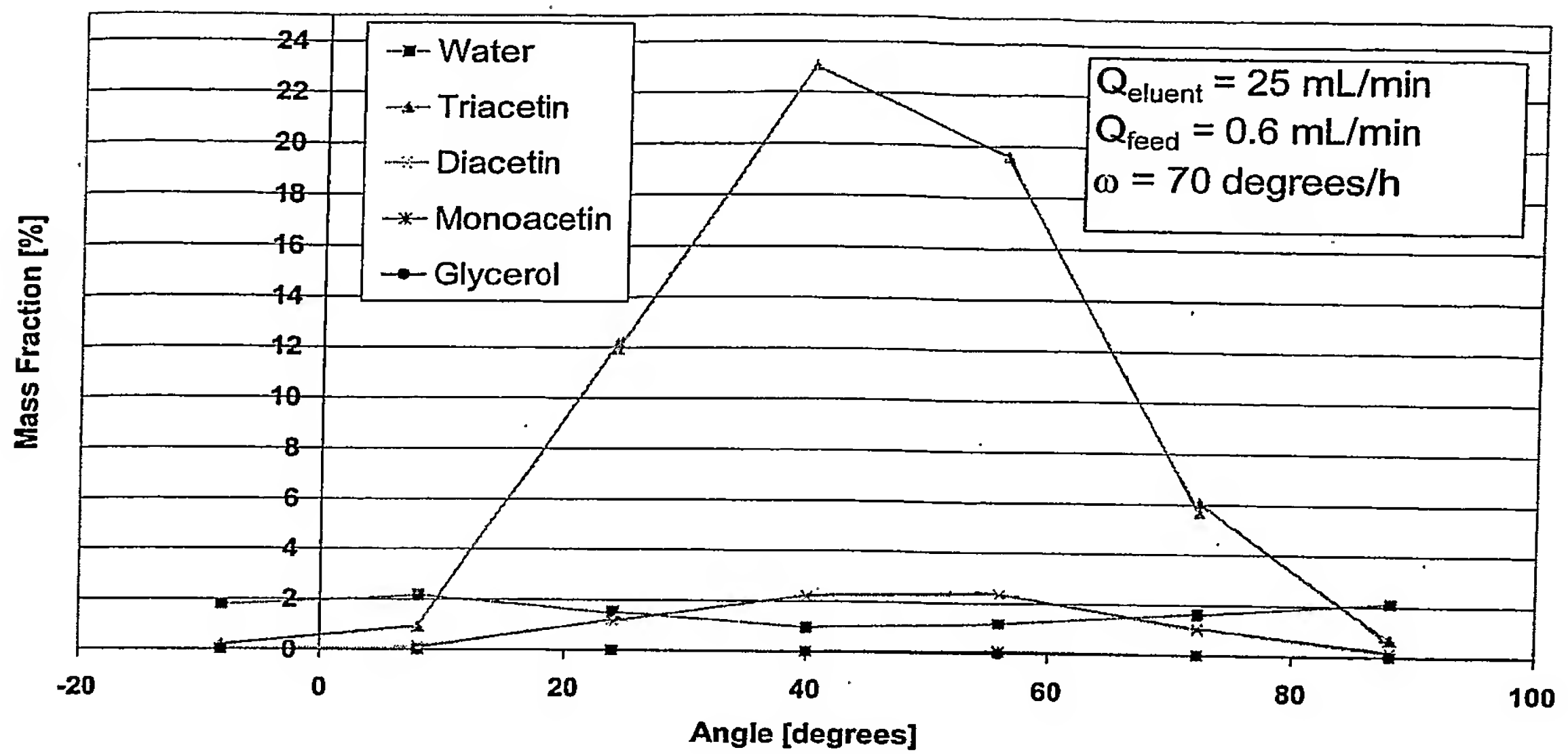
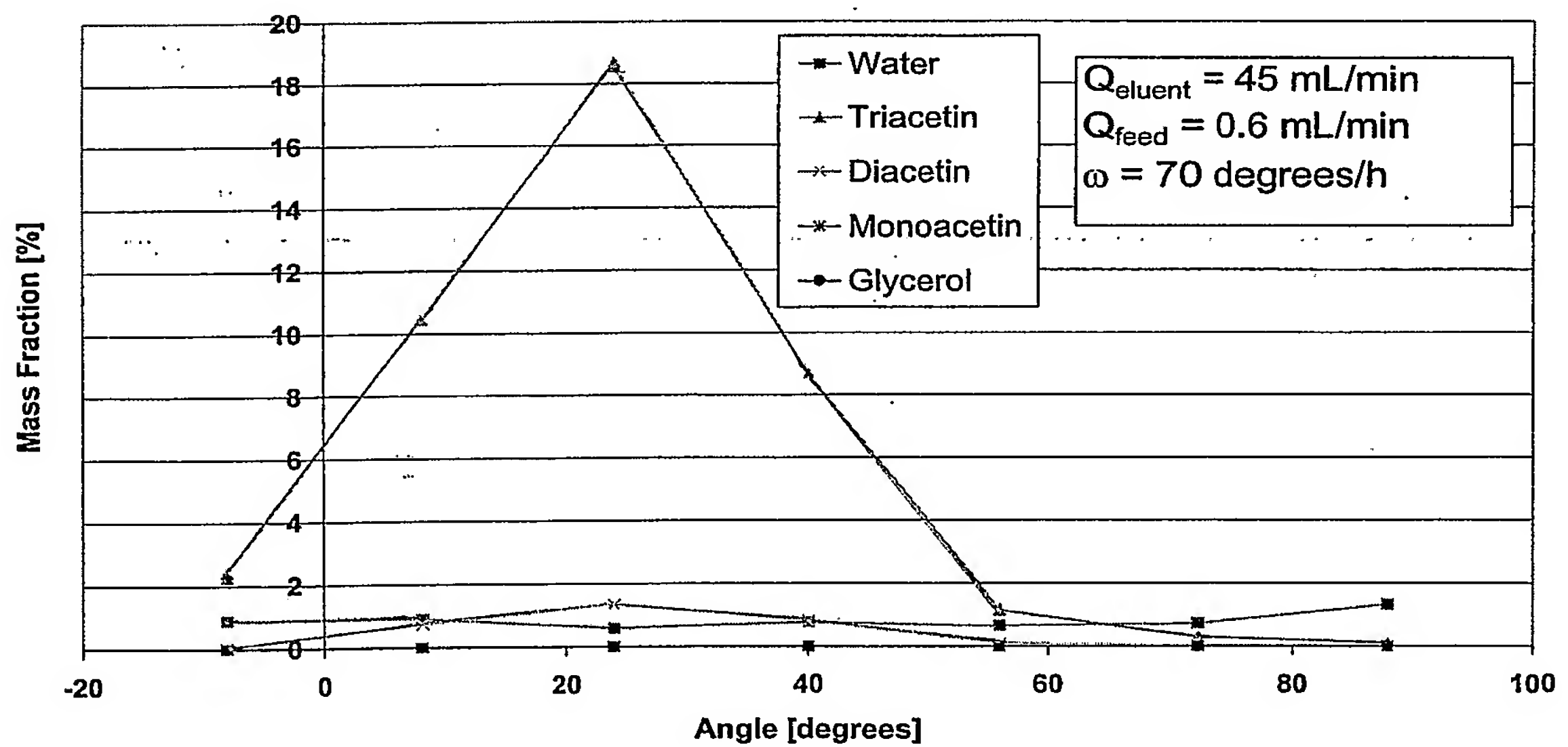


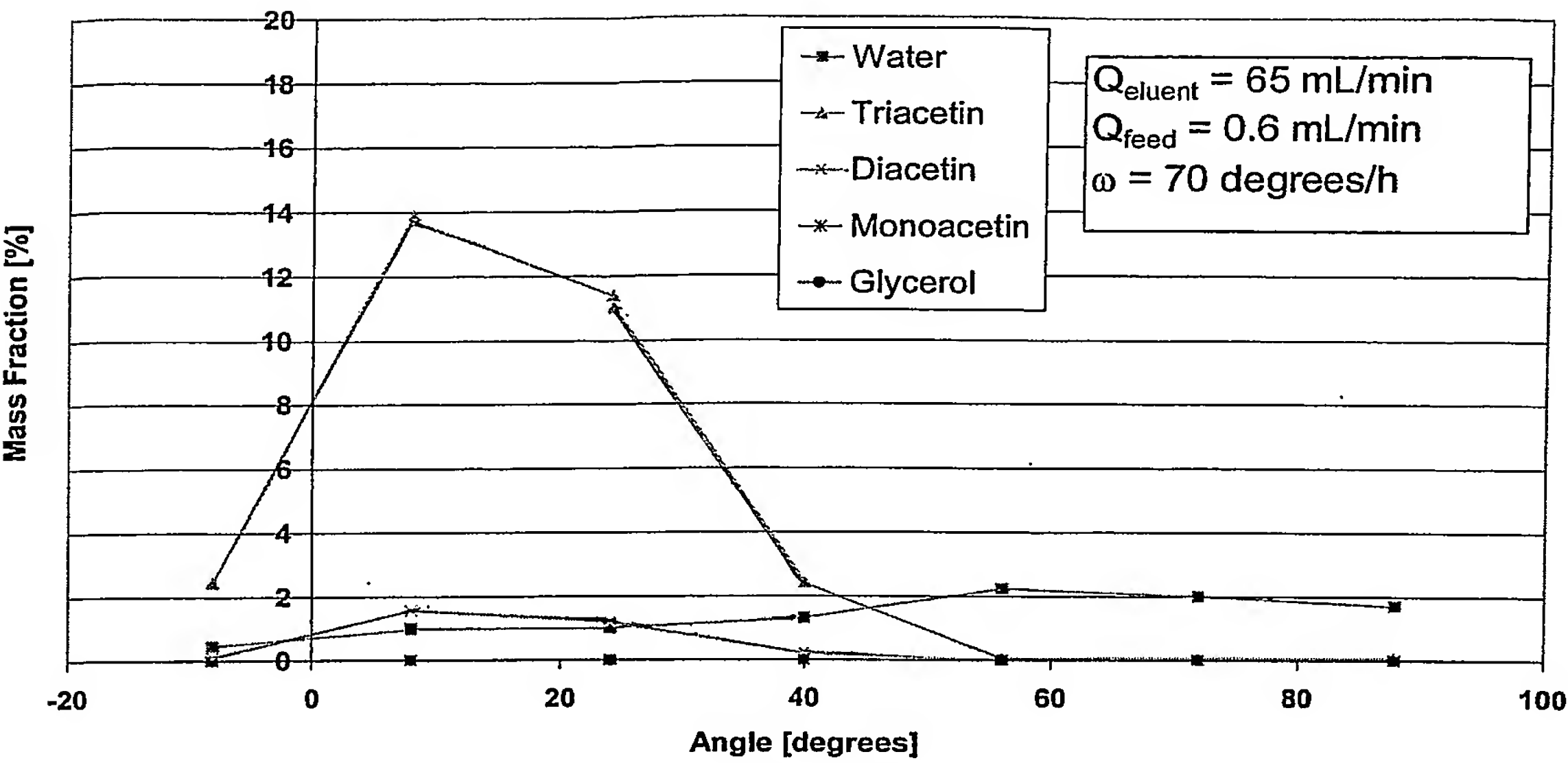
Fig. 1



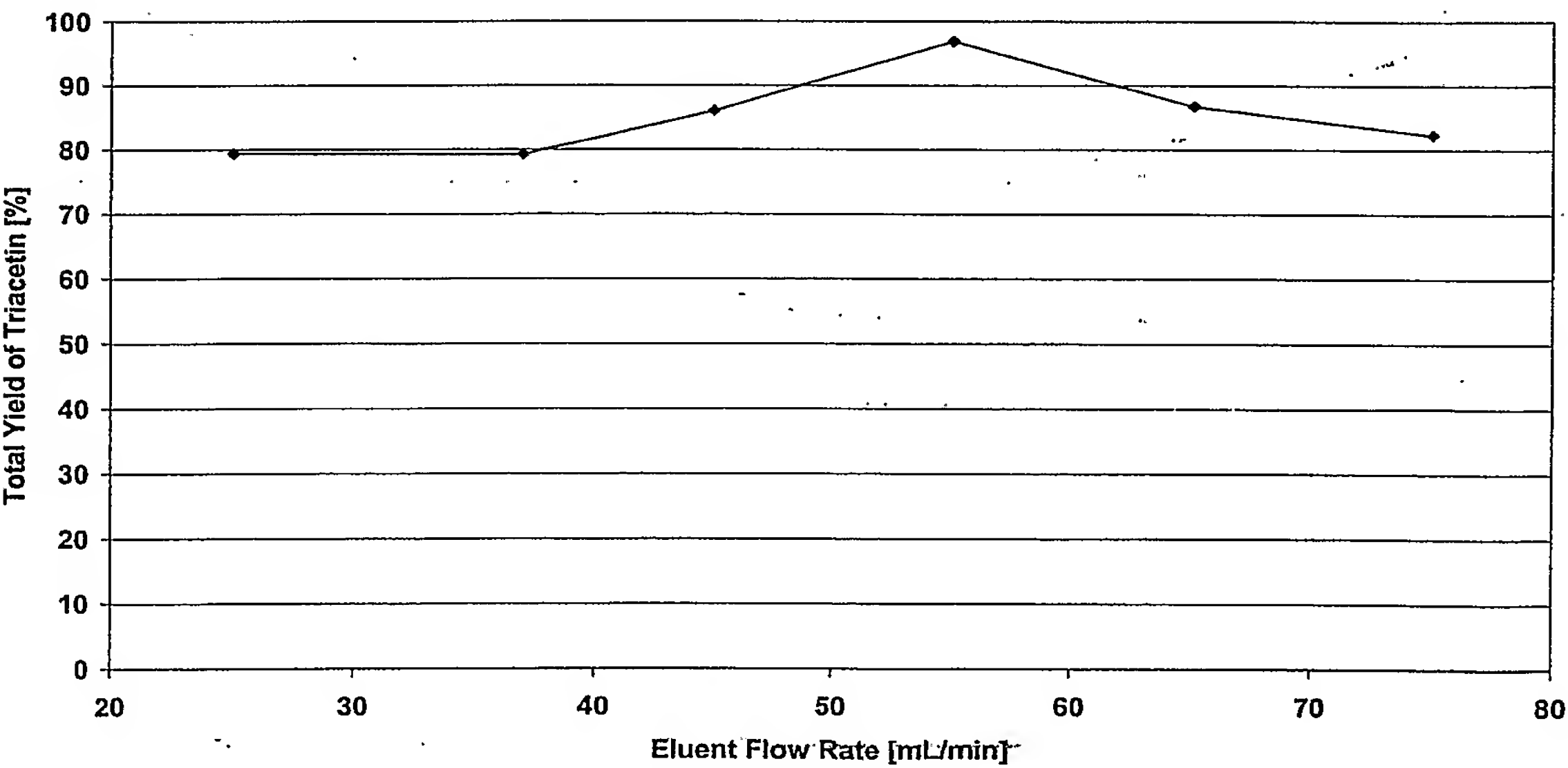
FIGUR 2.1



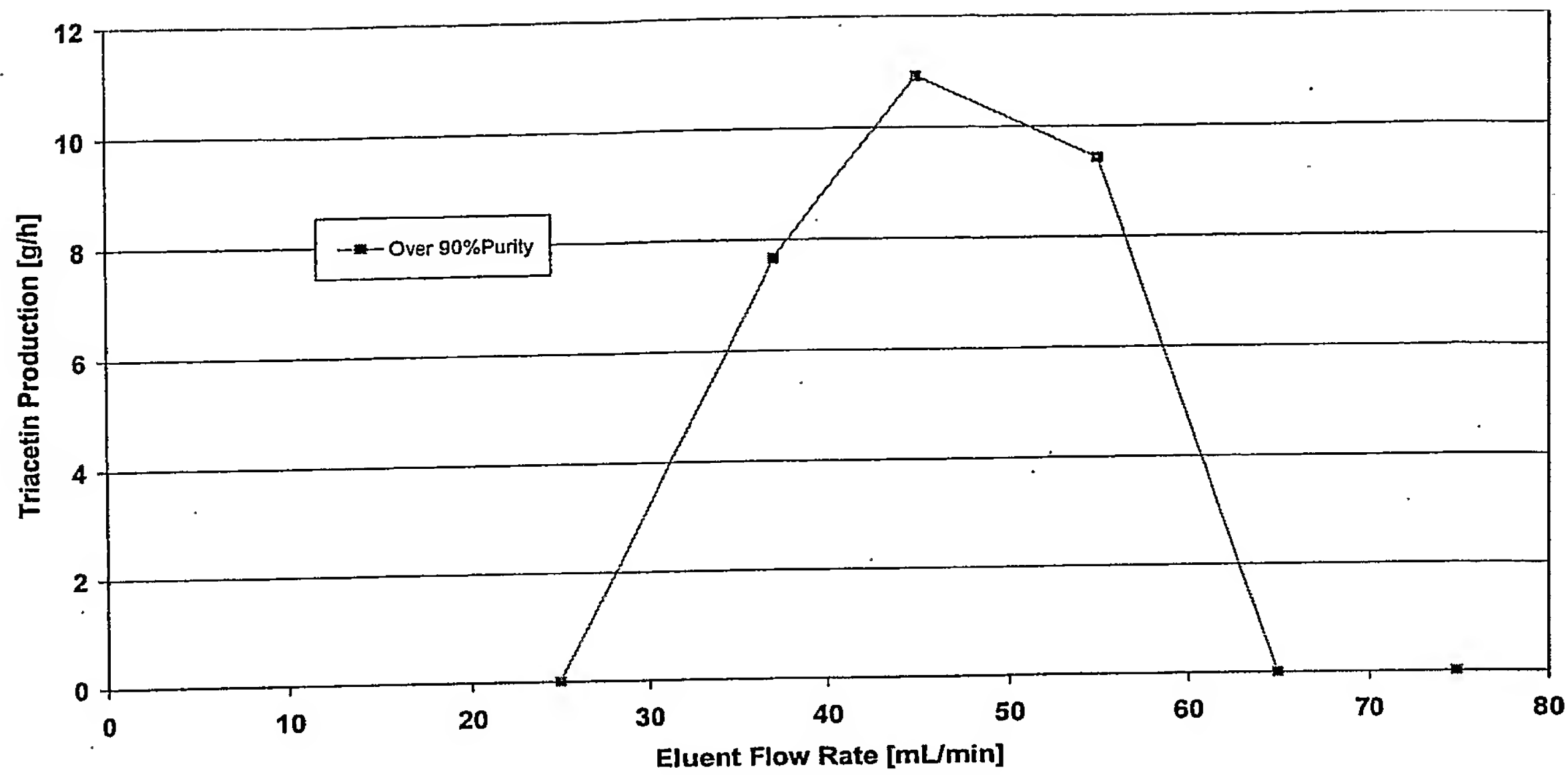
FIGUR 2.2



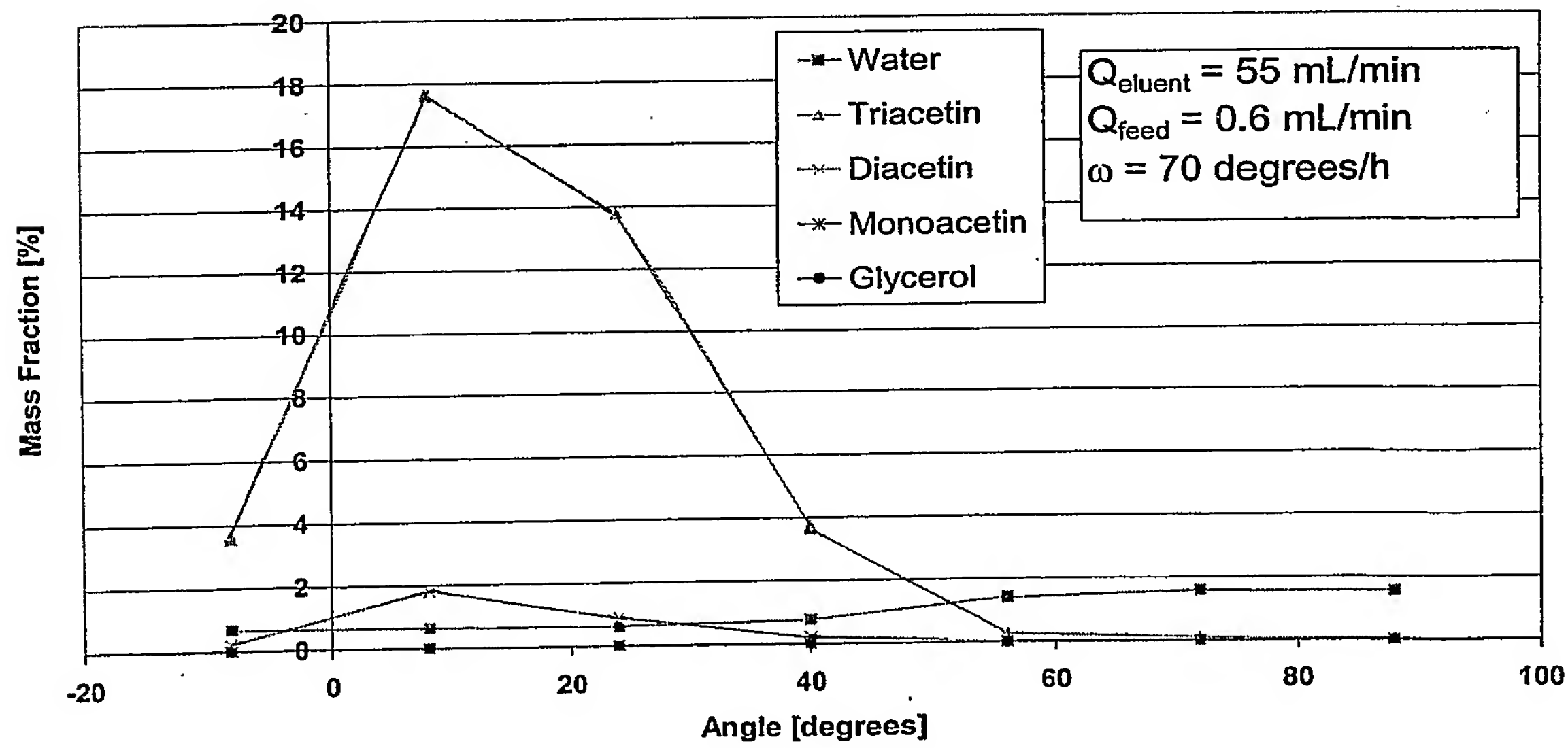
FIGUR 2.3



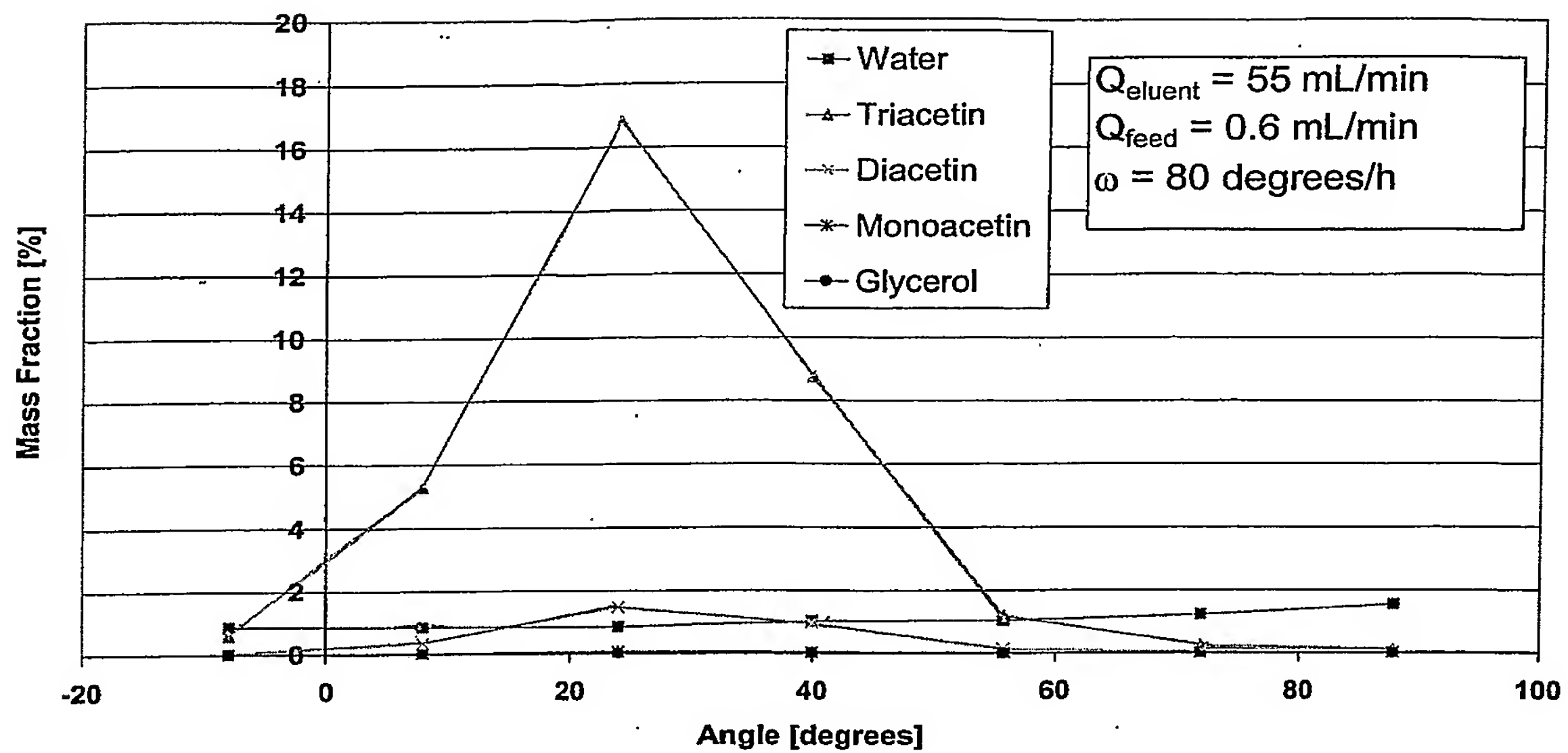
FIGUR 2.4



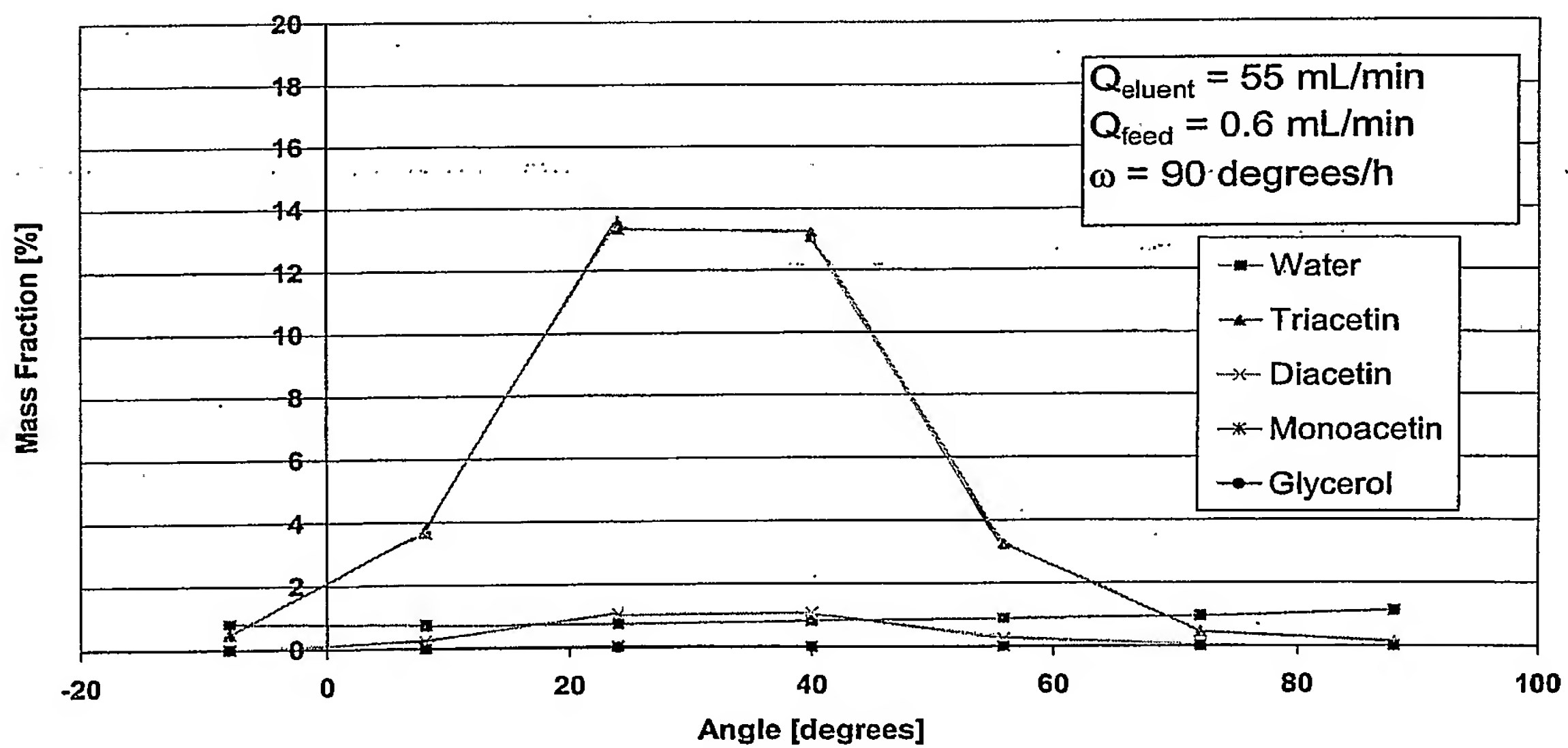
FIGUR 2.5



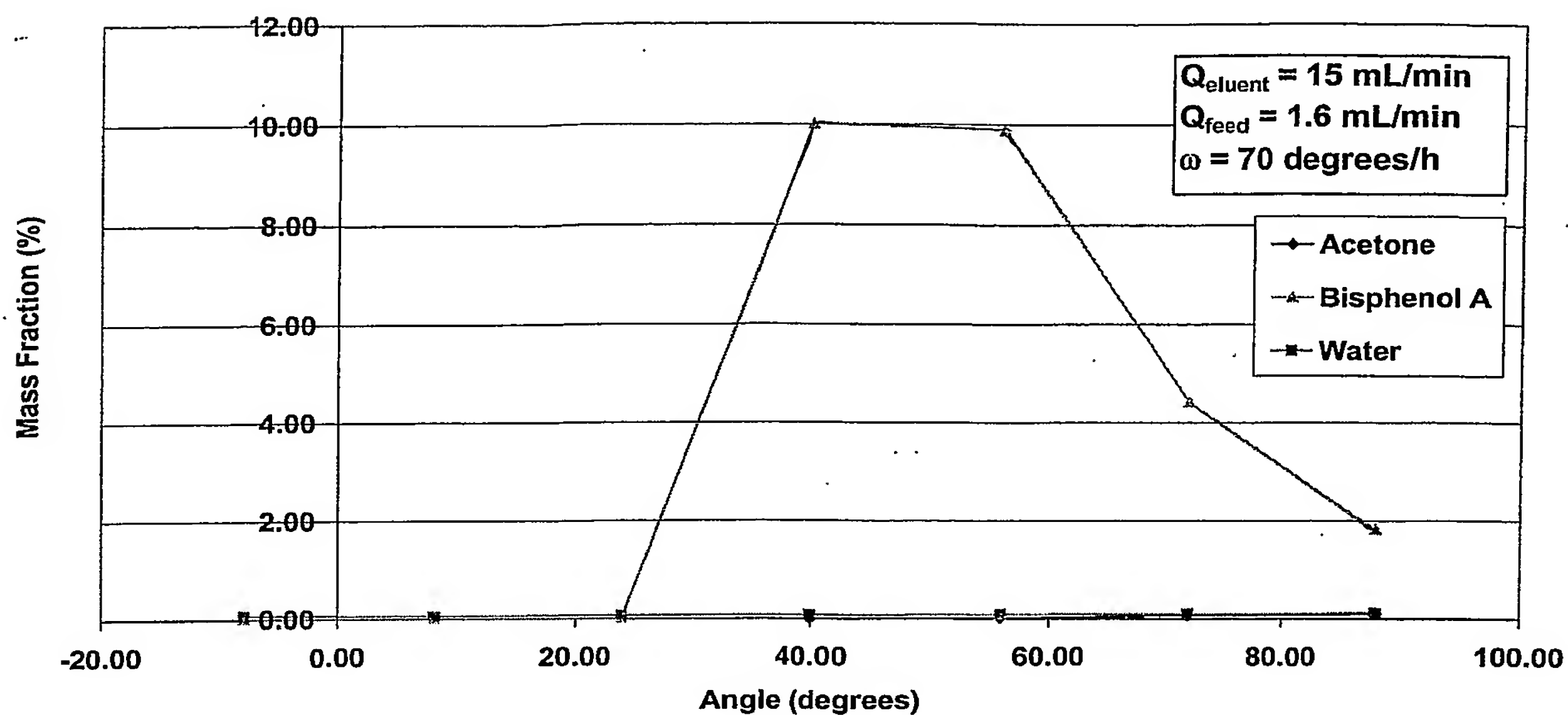
FIGUR 2.6



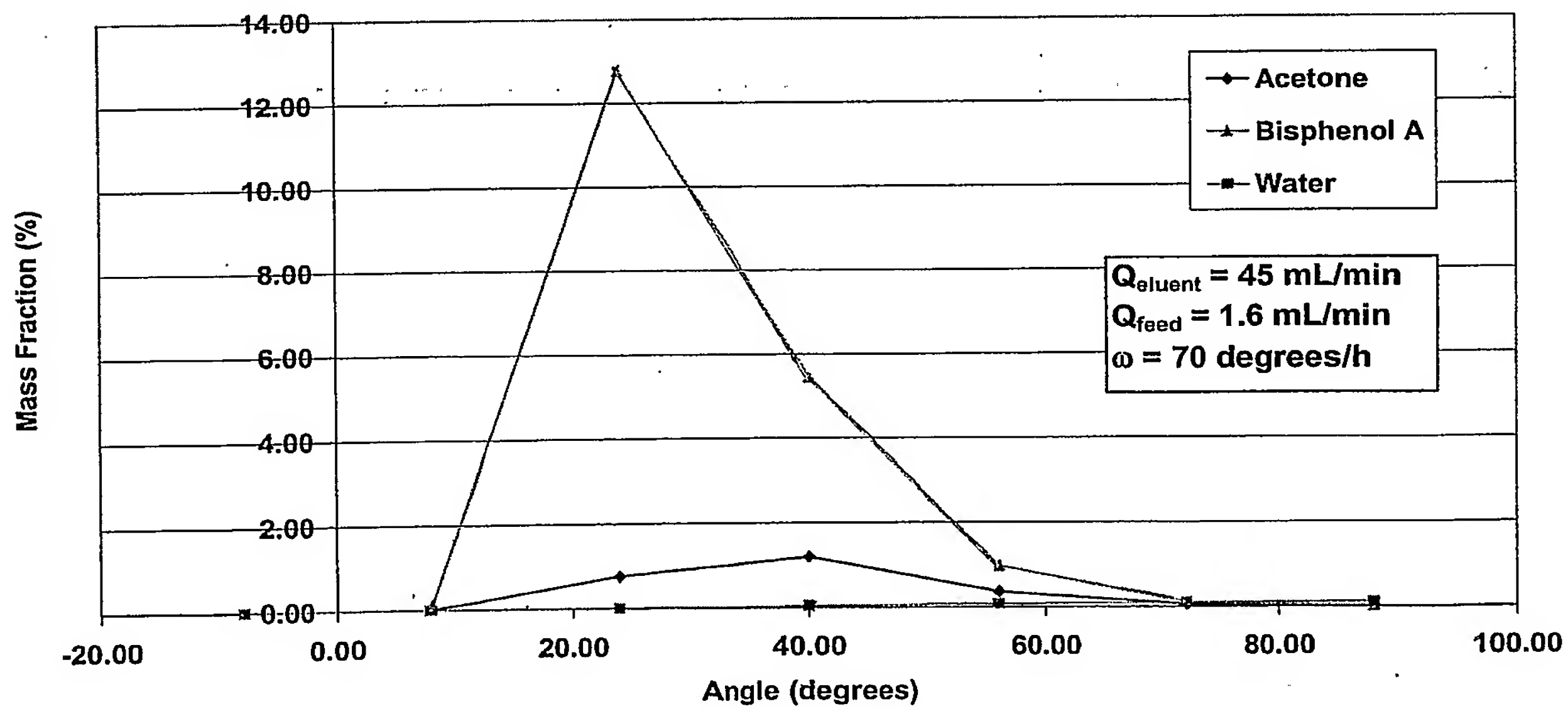
FIGUR 2.7



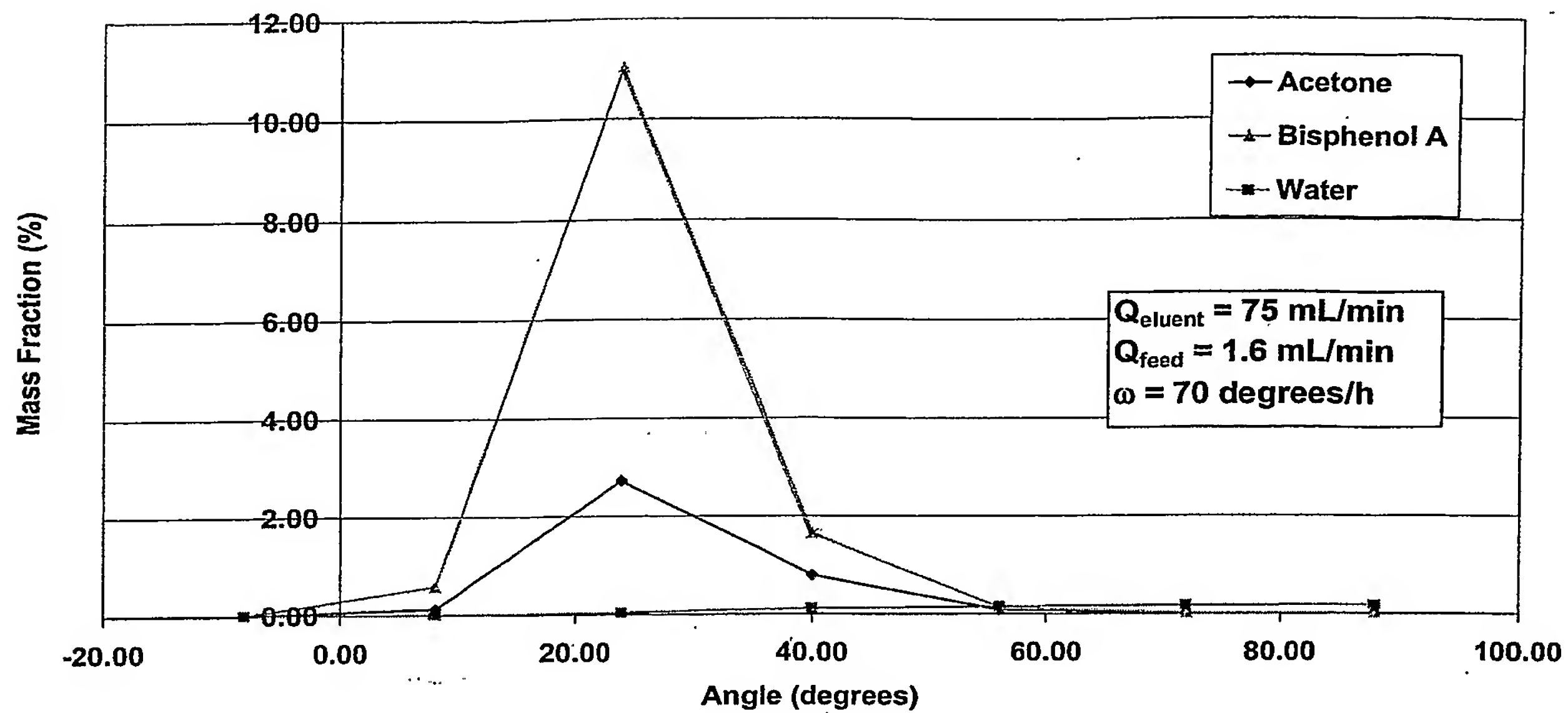
FIGUR 2.8



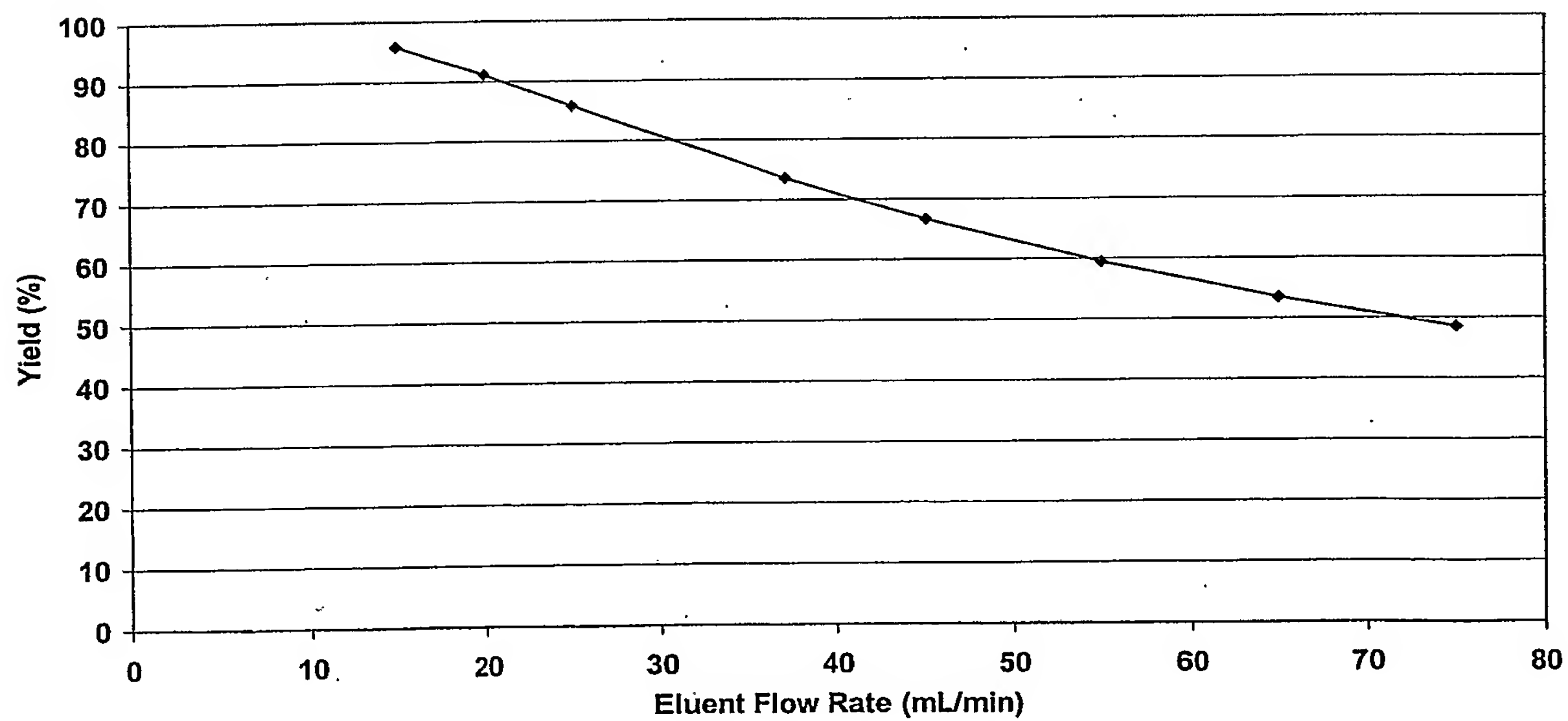
FIGUR 3.1



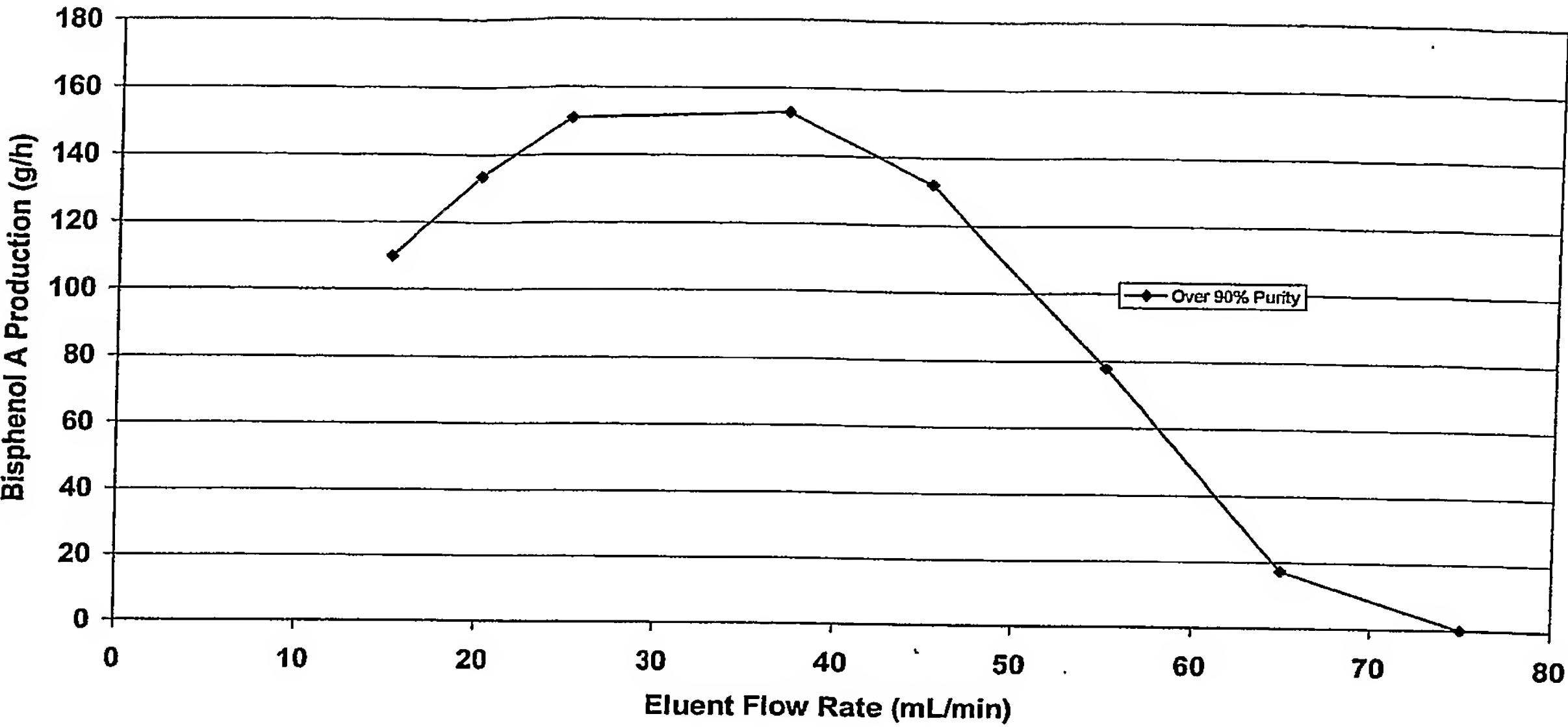
FIGUR 3.2



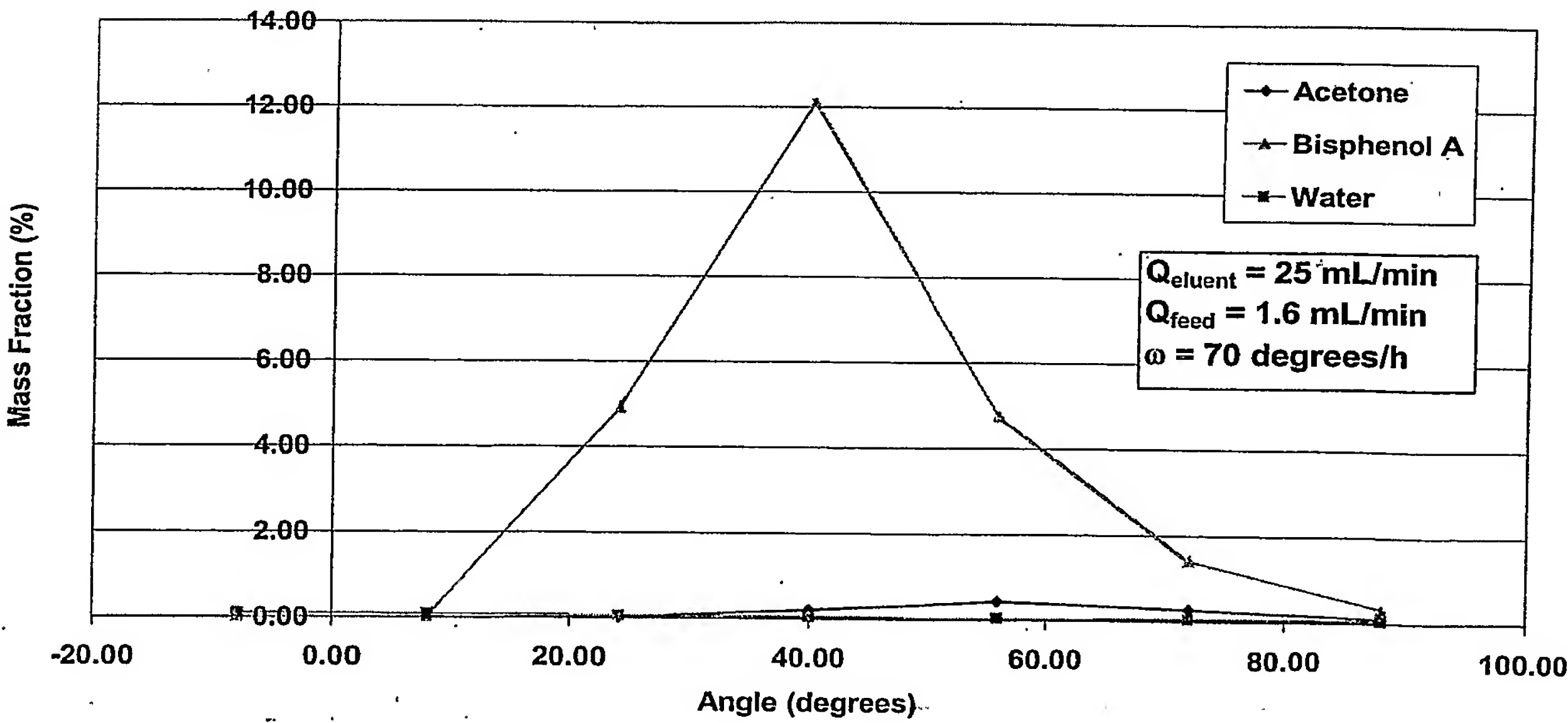
FIGUR 3.3



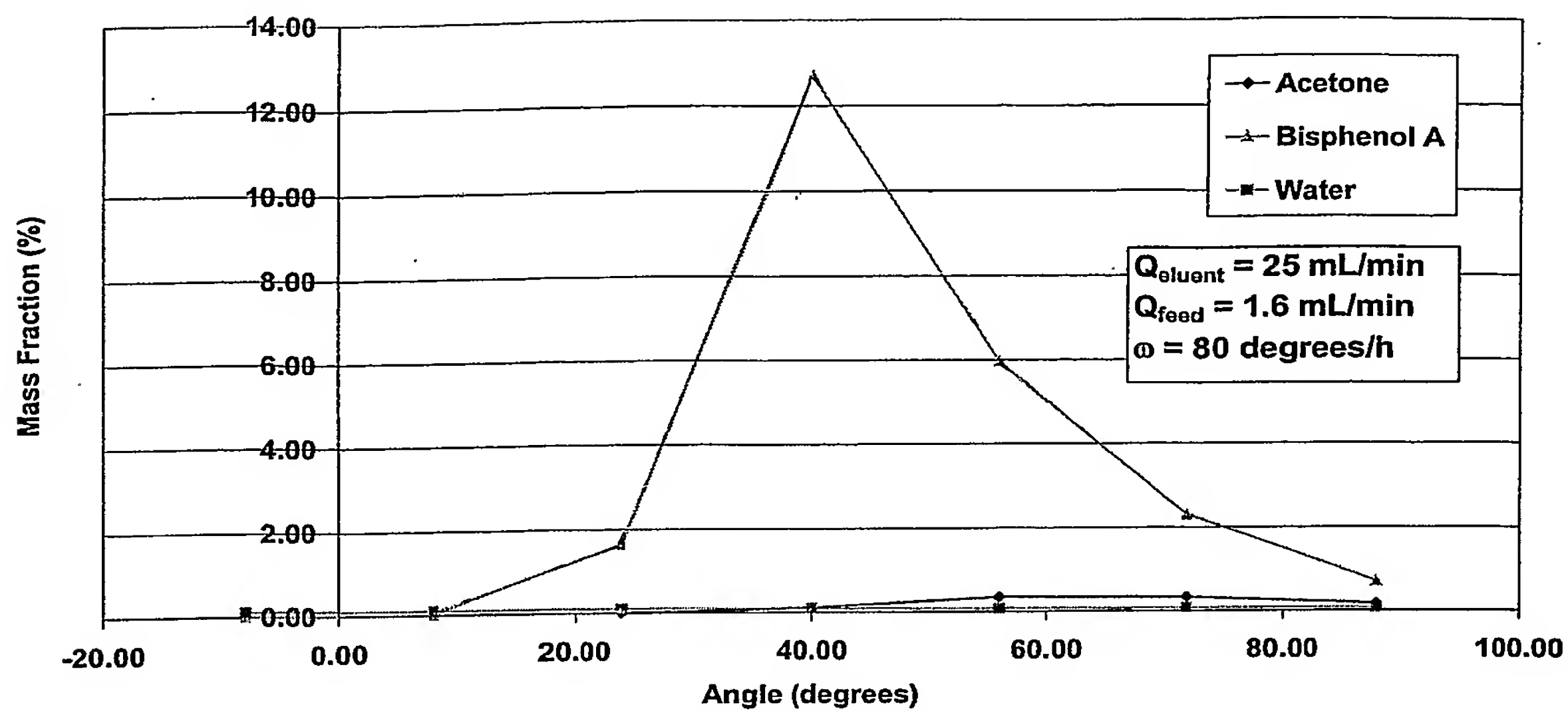
FIGUR 3.4



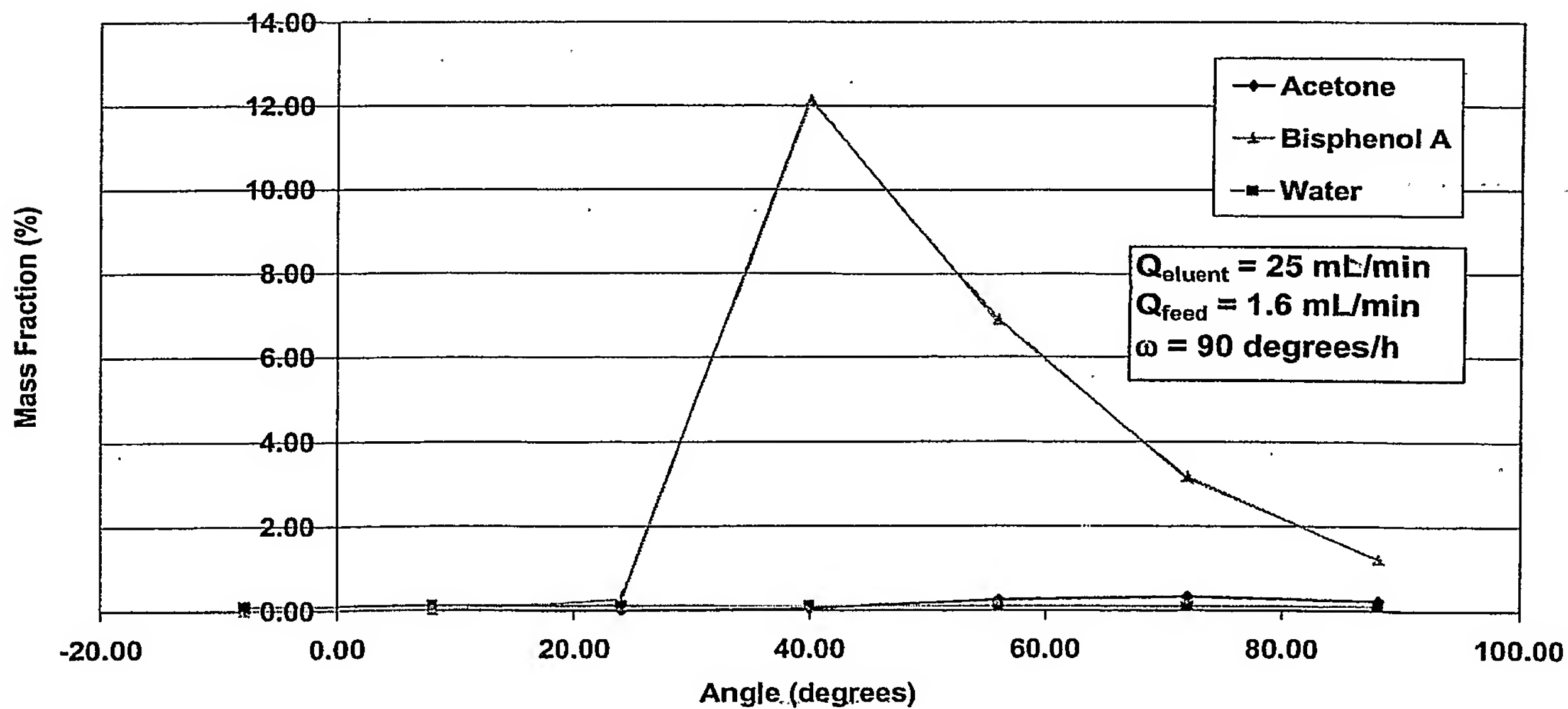
FIGUR 3.5



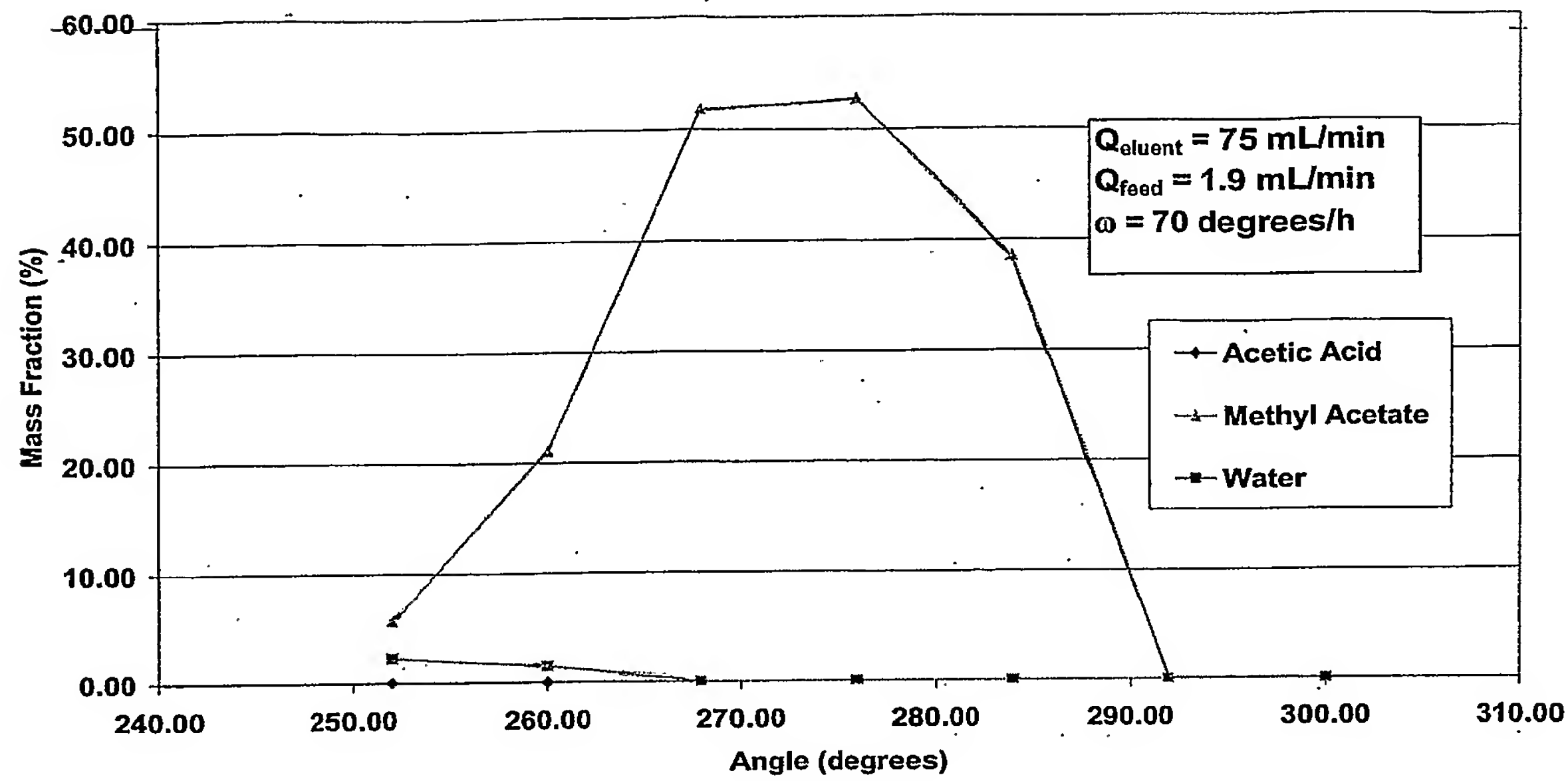
FIGUR 3.6



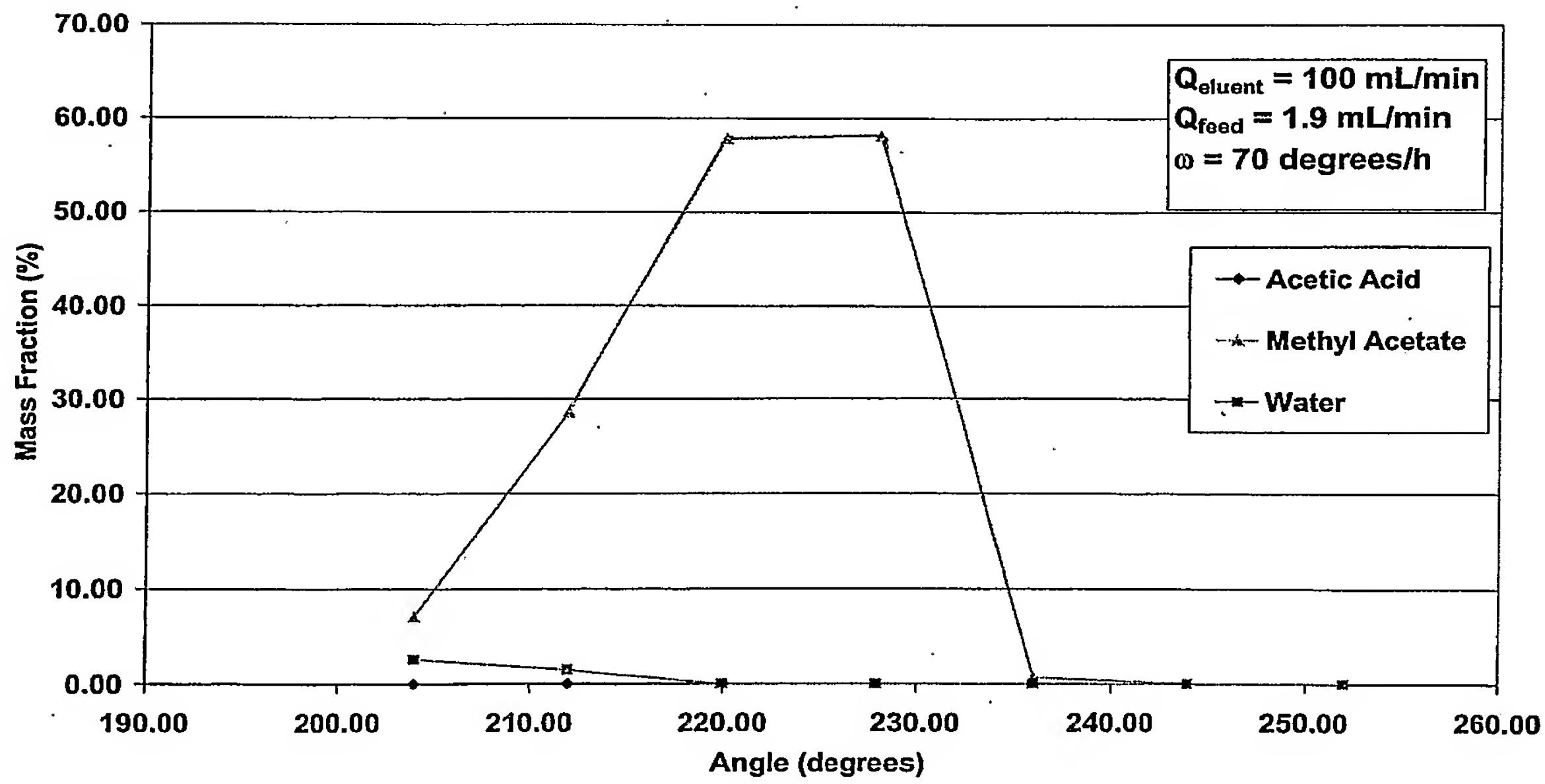
FIGUR 3.7



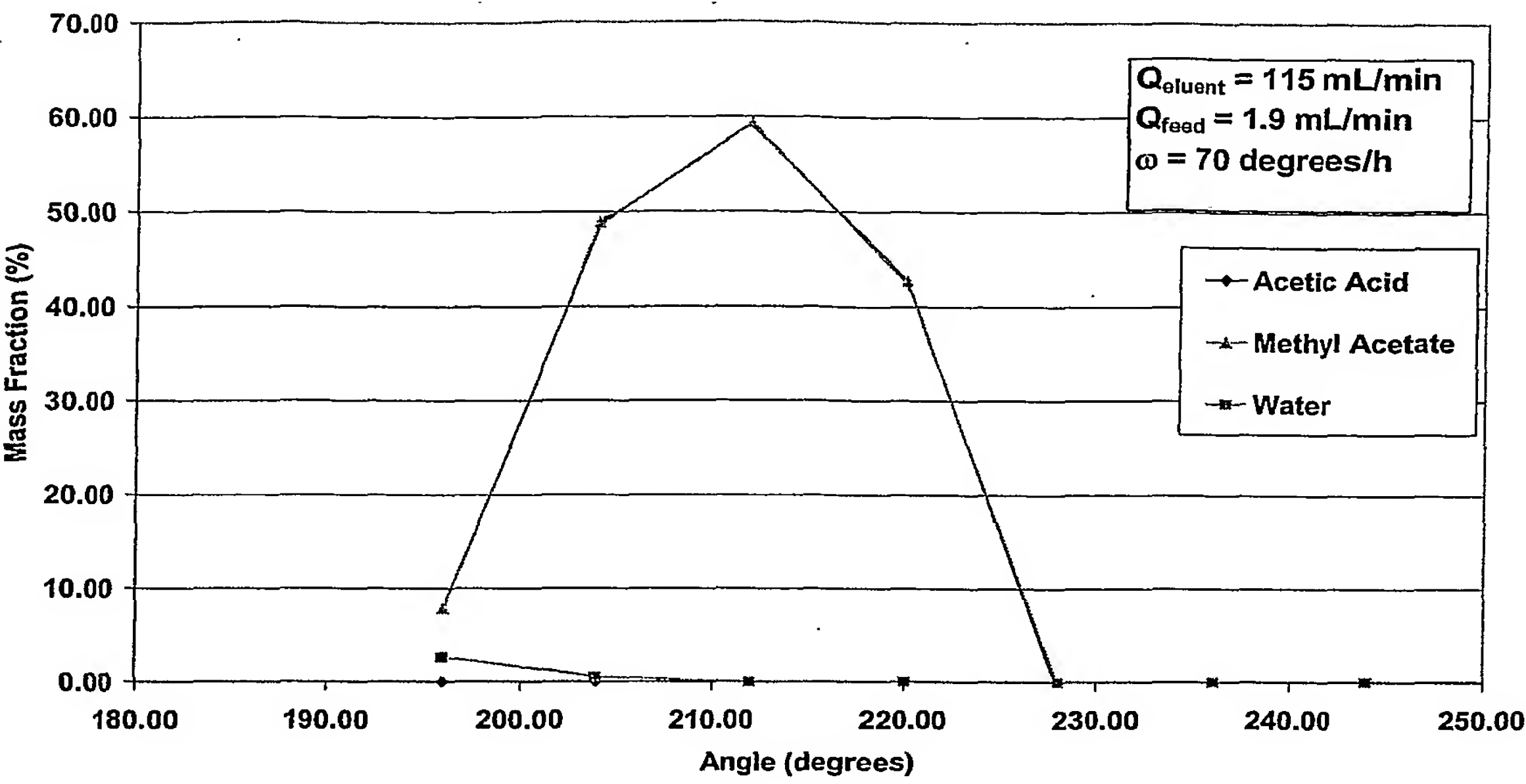
FIGUR 3.8



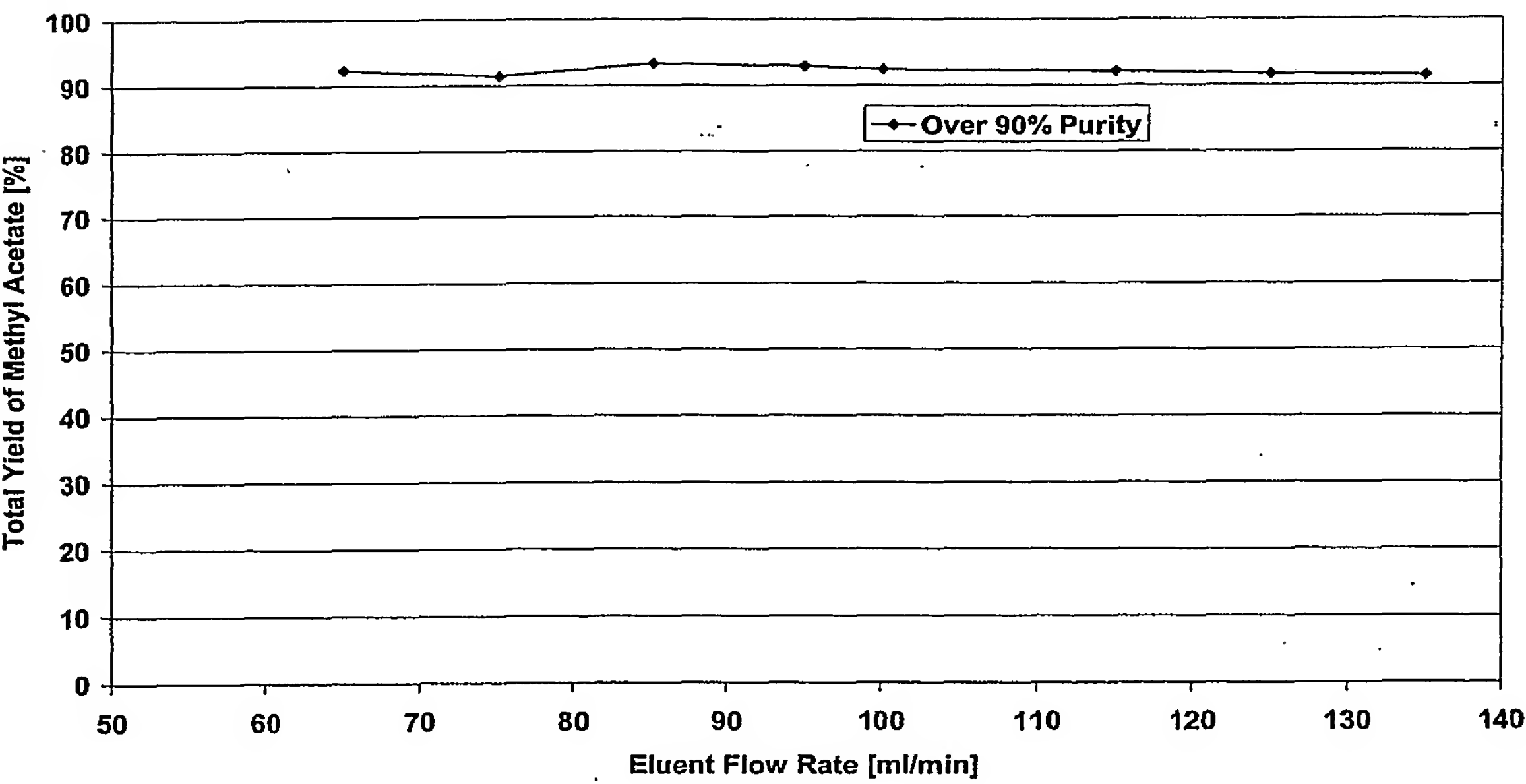
FIGUR 4.1



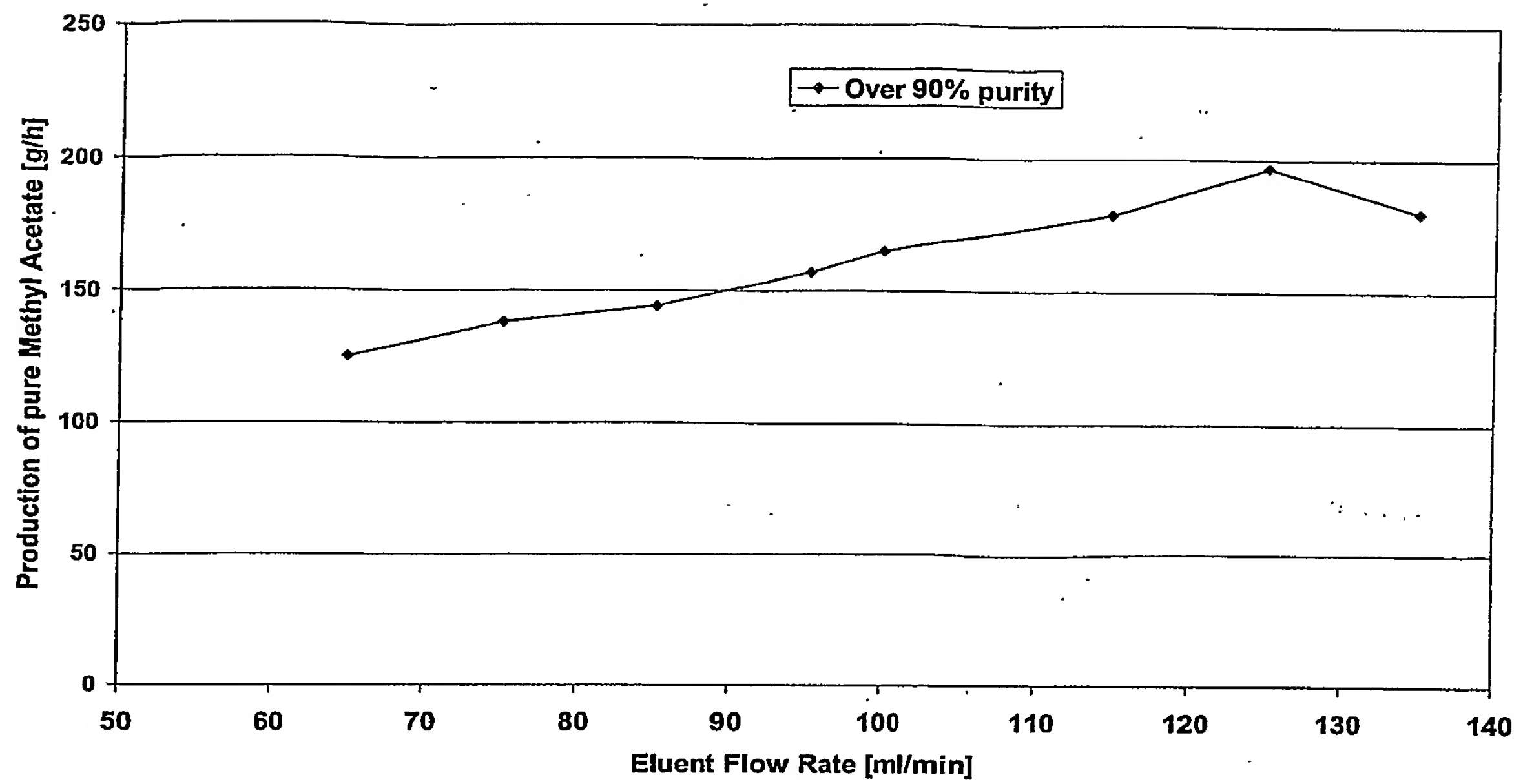
FIGUR 4.2



FIGUR 4.3



FIGUR 4.4

FIGUR 4.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT2005/000002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D15/08 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AT 405 026 B (PRIOR ENGINEERING AG) 26 April 1999 (1999-04-26) cited in the application claims 1-5; figure 1 -----	1
A	US 3 971 842 A (EWBANK ET AL) 27 July 1976 (1976-07-27) claims 1-7 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2005

Date of mailing of the international search report

06/07/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT2005/000002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
AT 405026	B	26-04-1999	AT	207697 A	15-09-1998
			WO	9929388 A1	17-06-1999
			AU	740246 B2	01-11-2001
			AU	1474799 A	28-06-1999
			BR	9807203 A	23-05-2000
			CA	2279942 A1	17-06-1999
			CN	1252009 A	03-05-2000
			EA	1580 B1	25-06-2001
			EP	0963227 A1	15-12-1999
			JP	2001512370 T	21-08-2001

US 3971842	A	27-07-1976	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2005/000002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D15/08 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	AT 405 026 B (PRIOR ENGINEERING AG) 26. April 1999 (1999-04-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5; Abbildung 1 -----	1
A	US 3 971 842 A (EWBANK ET AL) 27. Juli 1976 (1976-07-27) Ansprüche 1-7 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gilliquet, J-N

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2005/000002

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Januar 2004)